

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard RAOULT



**Étude par diffraction d'électrons des Microcristaux
formés dans les Faisceaux Moléculaires Supersoniques**

**Appareillage · Méthode · Application aux Microcristaux d'Argon
& de Dioxyde de Carbone**



Soutenue le 28 septembre 1971 devant la Commission d'examen

M. M. ROUAULT PRÉSIDENT

MME M. LAMBERT EXAMINATEURS

M. R. CAMPARGUE

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard RAOULT



Étude par diffraction d'électrons des Microcristaux formés dans les Faisceaux Moléculaires Supersoniques

**Appareillage · Méthode · Application aux Microcristaux d'Argon
& de Dioxyde de Carbone**



Soutenue le 28 septembre 1971 devant la Commission d'examen

M. M. ROUAULT PRÉSIDENT

M^{ME} M. LAMBERT EXAMINATEURS

M. R. CAMPARGUE

THESIS

UNIVERSITY OF PARIS

ET DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PARIS

Étude sur l'histoire de la chimie
dans les sciences naturelles
particulièrement la chimie
de la vie et la chimie
de la terre



Sur la chimie de la vie et la chimie de la terre

M. M. ROBERT
M. M. ROBERT
M. M. ROBERT

SOMMAIRE

INTRODUCTION ET OBJET DU TRAVAIL	p.1
A. LES FAISCEAUX MOLECULAIRES SUPERSONIQUES	
B. LA DIFFRACTION DES ELECTRONS	
C. ETUDE STRUCTURALE DES MICROCRISTAUX D'UN F.M.S.	
1. Objet de l'étude	
2. Méthode d'étude	
3. Appareillage	
CHAPITRE I - DIFFUSION DES ELECTRONS PAR DES MICROCRISTAUX	p.8
I.1. DIFFUSION ELASTIQUE DES ELECTRONS PAR UN ATOME	
I.2. DIFFUSION ELASTIQUE PAR UN AGREGAT D'ATOMES	p.13
A. Diffusion élastique par une poudre ou par un gaz	
B. Intensité diffusée par un réseau d'atomes .	
C. Formulation équivalente de l'intensité diffusée par une poudre de microcristaux et par un gaz	
I.3. INFLUENCE DES VIBRATIONS DES ATOMES SUR LA DIFFUSION	p.21
A. Introduction	
B. Amplitude carrée moyenne de vibration	
I.4. INTENSITE DIFFUSEE TOTALE - FOND CONTINU	p.26
I.5. DISTRIBUTION RADIALE	p.28
CHAPITRE II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CONDITIONS DE DIFFRACTION	p.30
PRESENTATION COMPAREE DE L'APPAREILLAGE	p.30/2
1. Introduction	
2. Utilisation d'un secteur tournant	
3. Réduction de la diffusion parasite par le gaz résiduel	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550419_0014

- A. Piégeage du F.M.S. après diffraction
- B. Diminution à 5.10^{-8} Torr de la pression résiduelle dans la chambre à diffraction pour l'étude des F.M.S. de très faible densité
- 4. Augmentation du domaine de diffraction jusqu'à $s = 40 \text{ \AA}^{-1}$
 - A. Miniaturisation du générateur de F.M.S.
 - B. Elimination de la rétrodiffusion du faisceau d'électrons pour l'étude de la diffusion moléculaire

II.1. LE DIFFRACTOGRAPHE

p.31

- A. Source d'électrons
- B. Enregistrement
- C. Chambre à diffraction
- D. Générateur de faisceau moléculaire
 - 1. Principe de fonctionnement
 - a) détente
 - b) sélecteur
 - c) condensation
 - 2. Réalisation d'un générateur destiné à la diffraction d'électrons

II.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES DE DIFFRACTION

p.44

- A. Diffusion par le gaz résiduel
- B. Diffusion par un diaphragme
- C. Rétrodiffusior par le Beam-stop
- D. Conclusion

CHAPITRE III - ETUDE DE LA STRUCTURE DES MICROCRISTAUX PAR UNE METHODE AUTOMATIQUE D'ANALYSE DES DONNEES DE DIFFRACTION

III.1. INTENSITE TOTALE EXPERIMENTALE

p.54

III.2.INDICACE DES PICS - CALCUL DE LA MAILLE ELEMENTAIRE

p.56

III.3. FOND CONTINU EXPERIMENTAL

p.57

- A. Distances interatomiques - Multiplicités
- B. Tracé du fond continu

III.4. LISSAGE PAR MOINDRES CARRES

p.63

III.5. DIAGRAMME SCHEMATIQUE DU PROGRAMME D'ANALYSE

p.67

CHAPITRE IV - DISCUSSION SUR LA METHODE
D'ANALYSE

p.68

IV. 1. COURBE D'INTENSITE THEORIQUE

IV. 2. LISSAGE DE $F(r)$ DANS LE CAS D'UNE INTENSITE DE GRANDE PRECISION

IV. 3. LISSAGE DE $F(r)$ DANS LE CAS D'UNE INTENSITE TOTALE DE PRECISION MOYENNE

A. Les erreurs introduites dans $F(r)$

- Pas de r
- Domaine de s
- Pas de s
- Conclusion

B. Les décalages observés sur les valeurs de convergence des paramètres

C. Minimisation des décalages

D. Détermination des vibrations fixées

CHAPITRE V - ETUDE DES MICROCRISTAUX
D'ARGON FORMES DANS UN FAISCEAU MOLECULAIRE
SUPERSONIQUE

p.10

V.1. INTRODUCTION

V.2. EXAMEN DES COURBES D'INTENSITE DIFFUSEE

p.10

A. Structure cubique face centrée

B. Anomalies des courbes d'intensité aux petits angles

- a) Hypothèse de diffusion parasite
- b) Hypothèse de défauts dans les cristaux
- c) Hypothèse de cristaux de formes diverses
- d) Hypothèse de gouttelettes liquides dans le F.M.S.

V.3. ETUDE DE LA DISTRIBUTION RADIALE

p.11

A. Introduction

B. Tableau des résultats expérimentaux - Microcristaux d'Argon

C. Dimensions des Microcristaux

D. Densité des microcristaux dans le F.M.S.

E. Maille des Microcristaux - Température

- a) Résultats sur la maille
- b) Problèmes d'étalonnage
- c) Température des cristaux

F. Distances interatomiques

G. Amplitudes de vibration

CHAPITRE VI - LA MOLECULE CO_2 DANS LES
CRISTAUX POLYATOMIQUES DE DIOXYDE DE
CARBONE .

p.131

VI. 1. INTRODUCTION

VI. 2. COURBES D'INTENSITE EXPERIMENTALE

p.134

A. Diffraction cristalline

B. Diffraction moléculaire

- a) Courbe d'intensité diffusée théorique
- b) Analyse de la courbe d'intensité expérimentale
aux grands angles .

BIBLIOGRAPHIE

p.147

I N T R O D U C T I O N

E T

O B J E T D U T R A V A I L

A. Les faisceaux Moléculaires Supersoniques

Le travail que nous présentons constitue une contribution à l'étude des Faisceaux Moléculaires Supersoniques (F.M.S.) .

Pour obtenir un F.M.S. , on laisse un gaz sous pression se détendre dans le vide à travers un petit orifice , ou dans une tuyère , et on recueille la partie centrale (36) .

Les faisceaux moléculaires supersoniques sont utilisés dans plusieurs domaines de la physique et de la technologie actuelle . Citons les études d'interaction avec une surface , la production de couches minces pour la fabrication de transistor , la séparation isotopique , la production de plasma etc...(85 b) .

Le phénomène de détente dans le F.M.S. a fait en tant que tel l'objet de nombreux et importants travaux , ces dernières années (85 a) . On peut citer en particulier les études sur les phénomènes de relaxation (82→84) .

Un autre champ d'investigation sur les F.M.S. est apparu avec les phénomènes de condensation qui peuvent se produire lors de la détente , si la pression d'entrée du gaz est assez élevée ou sa température assez basse .

Si les études théoriques n'ont pas encore abouti à une théorie d'ensemble sur le processus compliqué de la nucléation (44) , les phénomènes de condensation , mis en évidence expérimentalement dans les F.M.S. , ont été largement décrits dans la littérature (43 , 79 , 80) . Les informations recueillies concernent en particulier la concentration d'un F.M.S. en dimères , trimères et polymères de degré plus élevé (78) ou les dimensions des cristaux (53) . Mais , mis à part la référence(46) dont nous reparlerons dans le paragraphe suivant , il n'existe pratiquement pas d'étude de la structure des agrégats formés dans les F.M.S. .

Nous nous sommes intéressés à ce problème de structure car il apporte une information complémentaire dans la connaissance des F.M.S. .

B. La diffraction des électrons

C'est par diffraction d'électrons rapides que nous avons étudié la structure des agrégats du F.M.S. .

Malgré la faible densité moléculaire de la cible que constitue le F.M.S. , la diffraction d'électrons permet , dans des conditions que nous examinerons ultérieurement , d'obtenir en quelques minutes des clichés de diffraction .

La diffraction d'électrons rapides de 50 KeV est couramment utilisée pour les études de structures moléculaires ou cristallines [51] . Cette technique employée dans le laboratoire [71→74] , avait récemment été utilisée dans celui-ci pour l'étude des F.M.S. [75] .

Ce précédent travail constitue la seule autre étude de structure effectuée sur les F.M.S. par diffraction . Il était envisagé sous l'angle exploratoire des possibilités qu'offrent les F.M.S. aux études structurales par diffraction d'électrons et concerne essentiellement les gouttelettes liquides et les dimères d'Argon et de Xénon [46] .

Les phénomènes de diffraction permettent tout d'abord de déterminer de manière sûre la phase des constituants du F.M.S. molécules libres ou polymères , gouttelettes liquides , cristaux . Cette information obtenue simplement d'après l'allure des courbes d'intensités diffractées est en elle-même importante pour l'étude de la nucléation dans les F.M.S. .

Les agrégats étant orientés au hasard dans le F.M.S. , on obtient après collision avec un faisceau d'électrons , un phénomène de diffraction de symétrie cylindrique . Les clichés que l'on obtient sur plaque photographique s'apparentent, suivant les cas, aux diagrammes de diffraction par les gaz présentant des anneaux larges et diffus, aux diagrammes de liquides dont le premier anneau est beaucoup

plus intense que les suivants , ou aux diagrammes de poudres Debye-Scherrer présentant des réflexions cristallines plus ou moins intenses .

Si d'autre part la diffraction permet de connaître les dimensions des agrégats , comme le fait la spectroscopie de masse habituellement utilisée dans les F.M.S. (53), elle apporte une information nouvelle qui est la structure de ces agrégats . On obtient cette information par l'étude de la loi de répartition de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffraction .

C. Etude Structurale des Microcristaux d'un F.M.S.

1. Objet de l'étude

Nous nous sommes intéressés aux microcristaux apparaissant dans un F.M.S. et avons ainsi étudié par diffraction d'électrons la structure de cristaux moléculaires liés par des forces de Van der Waals .

Il s'agit tout d'abord de très petits cristaux monoatomiques d'Argon , dont nous avons analysé les distances interatomiques des treize premiers voisins , ainsi que leur amplitude de vibration , par une méthode que nous exposerons en détail . Il s'agit d'autre part de cristaux moléculaires polyatomiques de dioxyde de carbone pour lesquels nous avons examiné la structure de la molécule CO_2 dans la matrice cristalline .

Notons que l'étude de ces microcristaux s'effectue dans des conditions assez particulières puisqu'elle ne nécessite aucun support matériel , mais a lieu "en plein vol" lorsque le faisceau d'électrons rencontre le F.M.S. . On s'affranchit ainsi de tout phénomène annexe lié au support matériel , on a affaire en quelque sorte à un "gaz de cristaux" dont on calculera la distance considérable séparant deux d'entre eux .

Ainsi pouvait-on espérer en particulier former et étudier des cristaux de très petites dimensions qui seraient exempts de fautes et défauts d'empilement ,

contrairement aux très petits cristaux habituellement formés par évaporation sous vide et condensation sur un support froid . C'est ce que nous observerons en examinant les valeurs des distances interatomiques d'un microcristal d'Argon les unes par rapport aux autres .

En comparant d'autre part des microcristaux de différentes dimensions contenant , comme on le calculera , 90 à 250 atomes , et formés dans différentes conditions de pression d'entrée de gaz , nous étudierons le comportement des distances interatomiques , ou plus globalement du paramètre de maille , ainsi que celui des amplitudes de vibration .

Des valeurs du paramètre de maille des cristaux d'Argon , et de dioxyde de carbone nous déduirons leur température , en utilisant les résultats d'autres auteurs . Nous verrons qu'elle est de l'ordre de 20° K pour les cristaux d'Argon et de 100° K pour ceux de dioxyde de carbone .

Enfin sur les cristaux moléculaires de dioxyde de carbone nous présenterons la mise en évidence expérimentale originale d'un phénomène de diffusion moléculaire aux grands angles de diffraction que nous utiliserons pour étudier la molécule dans le cristal , et nous montrerons qu'à la précision de l'expérience on ne met en évidence aucune différence entre sa structure et celle d'une molécule libre .

L'ensemble de ces résultats est exposé aux chapître V et VI .

2. Méthode d'étude

Traitant de la structure de petits cristaux , nous avons utilisé la formule de Debye qui permet d'exprimer l'intensité diffusée par l'ensemble des atomes d'un microcristal en fonction des distances interatomiques différentes , dont le nombre compte tenu de la symétrie , n'est pas très grand .

Cependant nous avons complété ce traitement appliqué par d'autres auteurs (76) aux petits cristaux , en introduisant l'influence des vibrations thermiques , mais d'une manière qui diffère du traitement des gros cristaux , étant donné la formulation particulière de l'intensité diffusée . Nous avons suivi la méthode habituellement appliquée aux gaz , étant donné l'analogie , que nous avons rappelée aux paragraphes 1 et 2 du chapitre I , entre la diffusion par une grosse molécule et par un petit cristal ; nous avons affecté chaque distance interatomique d'une fonction de probabilité que nous avons choisie harmonique et qui s'exprime en fonction des coordonnées normales du système , pour aboutir à une formulation de l'intensité diffusée où apparaît l'amplitude carrée moyenne de vibration associée à chaque distance interatomique . Ceci fait l'objet des paragraphes 3 et 4 du Chapitre I .

Nous avons alors utilisé la transformée de Fourier de l'intensité diffusée (§ I.5) dans laquelle apparaissent de façon séparée les contributions de chaque paires d'atomes , ce qui permet d'atteindre plus facilement distances interatomiques et amplitudes de vibration .

Ces généralités étant posées , nous avons longuement examiné au chapitre III comment mener cette étude de structure par une méthode automatique d'analyse des données de diffraction que nous avons mis au point sur ordinateur . L'idée générale est de bâtir des modèles théoriques de structure , ainsi que l'on pratique par exemple en diffraction par les gaz , et de chercher par une méthode de convergence à l'aide des moindres carrés , le modèle dont la diffusion théorique , lisse au mieux la diffusion expérimentale .

A cette occasion (§ III 3A) nous avons mis au point une méthode de calcul des distances interatomiques différentes , et de leur multiplicité , pour un microcristal de dimensions données qui s'avère plus directe que celle utilisée par d'autres auteurs (76) et peut être étendue à un cristal de symétrie quelconque et de formes diverses .

Au chapitre IV nous avons discuté de la précision que l'on devait attendre de la méthode d'analyse proposée sur la structure des microcristaux étudiés . En particulier est discuté le rôle de la précision avec laquelle sont connues les valeurs d'intensité diffusées , à l'aide d'un certain nombre d'exemples théoriques . Ce chapitre qui peut paraître fastidieux , de part l'importance accordée au calcul numérique , est en fait essentiel pour tester la sensibilité de la méthode à mettre en évidence des variations du paramètre de maille , des distances interatomiques et des amplitudes de vibration , dont il sera question lors des résultats expérimentaux sur l'Argon au chapitre V .

En ce qui concerne enfin l'étude de la molécule CO_2 dans les cristaux moléculaires de dioxyde de carbone , nous avons d'abord calculé, à l'aide des expressions de l'intensité établies précédemment, une courbe théorique qui reproduit les différentes caractéristiques de la courbe d'intensité expérimentale et en particulier le phénomène de diffusion moléculaire aux grands angles , dans le domaine où ont disparu les réflexions cristallines . Puis nous avons analysé cette partie de la courbe caractéristique de la molécule à l'aide des moindres carrés , suivant une méthode de comparaison classique en diffraction par les gaz (65 , 66) .

3. Appareillage

La réalisation de l'appareillage a constitué une part importante du travail présenté ici . S'il existe actuellement de nombreux diffractographes d'électrons et de nombreux générateurs de faisceaux moléculaires supersoniques , il n'existait qu'un seul appareillage réunissant ces deux types de montage (46) . Nous montrerons dans une présentation comparée de l'appareillage , au début du chapitre II , pourquoi il était nécessaire d'améliorer , voire de modifier de façon fondamentale l'appareil utilisé précédemment et dont le mérite principal fut de signaler l'intérêt de l'étude des F.M.S. par diffraction d'électrons .

L'appareil réalisé comprend les principaux dispositifs d'un diffractographe d'électrons pour les gaz : secteur tournant , différentes longueurs de chambre de diffraction , dispositif de piégeage du F.M.S. après diffraction , sas pour cassette photographique , c'est à dire autant de réalisations qui n'existaient pas sur l'ancien appareillage .Le générateur de faisceau moléculaire a d'autre part été complètement modifié dans le but de le miniaturiser , condition essentielle à son utilisation dans un diffractographe pour une étude précise des structures . Ceci a nécessité l'emploi de la technique délicate du cryopompage par Hélium liquide .

La précision d'enregistrement de l'intensité et son domaine angulaire ont été considérablement augmentés , non seulement grâce aux dispositifs du diffractographe évoqués plus haut , mais aussi grâce à la diminution très importante de la diffusion parasite . Ceci a été réalisé par l'étude et l'élimination de la rétrodiffusion du faisceau central par le piège à électrons situé au-dessus de la plaque photographique , et par la réduction de la diffusion par le gaz résiduel , obtenue en maintenant une pression beaucoup plus basse 5.10^{-8} Torr dans la chambre à diffraction, au lieu de 10^{-6} voire 10^{-5} Torr précédemment .

Une valeur aussi faible de la pression a été atteinte , dans cette enceinte percée de passages tournants et contenant des plaques photographiques , grâce à un dispositif de pompage à adsorption par charbons actifs refroidis à l'azote liquide , méthode ancienne , mais jamais utilisée jusqu'alors dans un diffractographe , malgré sa simplicité et son efficacité .

L'appareillage est présenté en détail au chapitre II .

CHAPITRE IDIFFUSION DES ELECTRONS PAR DES MICROCRISTAUX

1.1 DIFFUSION ELASTIQUE DES ELECTRONS PAR UN ATOME (1,2,3)

Un faisceau d'électrons monocinétiques de longueur d'onde λ est diffusé élastiquement par un atome et l'on observe la distribution des électrons diffusés à grande distance r de l'atome, suivant l'angle θ de diffusion.

La fonction d'onde Ψ associée aux électrons est solution de l'équation de Schrödinger :

$$(1) \quad \Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V(r)) \Psi = 0$$

Dans cette équation, où E est l'énergie cinétique des électrons, m leur masse, h la constante de Plank et Δ l'opérateur Laplacien, on fait l'hypothèse que V , énergie potentielle d'interaction des électrons avec l'atome, est fonction seulement de r , autrement dit que l'atome est à symétrie sphérique.

Aux grandes valeurs de r le comportement de Ψ est de la forme :

$$(2) \quad \Psi \sim e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta) = \Psi_0 + u$$

Le premier terme Ψ_0 représente l'onde plane incidente de nombre d'onde k se propageant suivant l'axe z , et satisfait à l'équation (1) sans second membre :

$$(3) \quad \Delta \Psi_0 + k^2 \Psi_0 = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$$

Le second terme $\frac{e^{ikr}}{r} f(\theta)$ représente l'onde sphérique diffusée, de même nombre d'onde k , car l'énergie cinétique des électrons est la même avant et après la collision.

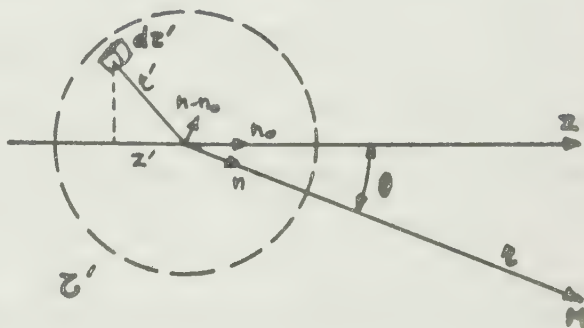
Le rapport du flux de particules diffusées $\frac{hk}{2\pi m} \frac{|f(0)|^2}{r^2} ds = \frac{hk}{2\pi m} |f(0)|^2 d\Omega$ au flux de particules incidentes $\frac{hk}{2\pi m} d\Omega$ fournit la section efficace de diffusion $\sigma(0) = |f(0)|^2$.

Or la solution la plus générale de l'équation (1) peut s'écrire [4] sous la forme :

$$(4) \quad \Psi = \Psi_0 - \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{V}'} \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{8\pi^2 m}{h^2} \Psi' d\mathcal{V}'$$

où Ψ_0 est la solution générale de l'équation (3).

L'intégrant représente l'amplitude et la phase au point r de l'ondelette $\Psi' = \Psi(x', y', z')$ diffusée dans l'élément de volume $d\mathcal{V}'$. L'intégrale est la somme des ondelettes produites dans tout le volume $\mathcal{V}'$ où $\Psi' = \Psi(x', y, z')$ est différent de zéro.



Le premier terme de (4) représente l'onde incidente e^{ikz} qui est bien solution de l'équation (3). Pour que l'expression (4) soit une solution acceptable, il faut que l'intégrale ait la forme asymptotique donnée par le deuxième terme de l'expression (2)

Pour cela il suffit d'écrire l'intégrale sous la forme

$$= \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikz}}{r} \int_{\mathcal{V}'} e^{ik \vec{n} \cdot \vec{r}'} \frac{8\pi^2 m}{h^2} \Psi' d\mathcal{V}'$$

grâce à l'approximation (5) $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \vec{n} \cdot \vec{r}'$, valable parce que $r \gg r'$,

où (6) $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}$, $f(0)$ s'écrit alors :

$$(7) \quad f(0) = - \frac{2\pi m}{h^2} \int_{\vec{z}'} e^{ik \vec{n} \cdot \vec{r}'} V' \Psi' d\vec{z}'$$

Le calcul se poursuit avec l'approximation de Born , suffisamment précise pour la diffusion d'électrons d'énergie voisine de 50 keV par des atomes légers (4,5) .

L'approximation consiste à poser $\Psi' \sim \Psi'_0 = e^{ikz'}$ dans l'expression (7) de $f(0)$, c'est à dire à considérer qu'à "l'intérieur" de l'atome l'amplitude de l'onde incidente est beaucoup plus grande que celle de l'onde diffusée , ou bien encore que l'onde diffusée par une partie de l'atome n'est pas rediffusée à nouveau par une autre . De plus , aucune différence de phase n'apparaît au cours de la diffusion .

Remplaçant Ψ' dans $f(0)$ et introduisant le vecteur unitaire $\vec{n}_0$ suivant z (tel que (8) $z' = \vec{n}_0 \cdot \vec{r}'$) , il vient :

$$f(0) = - \frac{2\pi m}{h^2} \int_{\vec{z}'} e^{ik (\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}'} V' d\vec{z}'$$

Le potentiel V' peut alors s'exprimer en fonction de la densité de charge dans l'atome :

$$(9) \quad V(r) = - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int_{\vec{z}'} \frac{|\phi(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{z}'$$

où le premier terme est la contribution du noyau de charge Ze et le deuxième celle du nuage électronique ; $\phi(r')$ est la fonction d'onde d'un atome avec une distribution de charge sphérique .

Utilisant enfin une formule due à Bethe (6) sous la forme suivante

$$\int \frac{e^{ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} = \frac{4\pi e^{i(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}'}}{k^2 |\vec{n}_0 - \vec{n}|^2}$$

pour simplifier $f(0)$ après y avoir introduit l'expression (9), on obtient :

$$f(0) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \cdot \frac{1}{s^2} \left[Z - 4\pi \int_0^\infty |\phi(r)|^2 \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr \right]$$

$$\text{soit (10)} \quad f(0) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \cdot \frac{Z - F(0)}{s^2}$$

$$\text{Dans cette expression, } F(0) = 4\pi \int_0^\infty |\phi(r)|^2 \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr \quad (11)$$

est le facteur de diffusion élastique atomique pour rayons X et

$$(12) \quad \vec{s} = \vec{k} \cdot (\vec{n}_0 - \vec{n}) = \frac{4\pi \sin \theta/2}{\lambda}$$

La solution complète s'écrit donc :

$$(13) \quad \Psi = e^{ikz} + \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \cdot \frac{Z - F(0)}{s^2}$$

I.2 DIFFUSION ELASTIQUE PAR UN AGREGAT D'ATOMES

Un faisceau d'électrons monocinétiques est diffusé élastiquement par une collection de N atomes liés rigidement les uns aux autres sans préciser pour l'instant s'il s'agit d'une molécule polyatomique ou d'un petit cristal .

Nous supposons que chaque atome diffuse selon la loi précédente (13) . Ceci implique les hypothèses que la fonction V pour chaque atome ne reçoit aucune contribution de la part des autres et que l'atome conserve une symétrie sphérique .

Soit O le centre des coordonnées situé à l'intérieur de " l'agrégat " , la position de l'atome i étant repérée par le vecteur $\vec{r}_i$.

L'onde incidente se propage suivant l'axe Z .

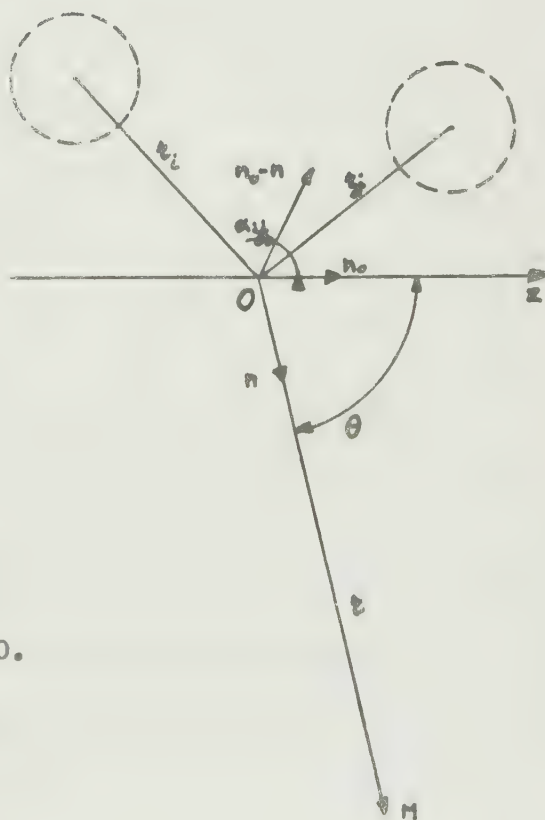
D'après l'expression (13) , l'onde diffusée par le $i^{\text{ième}}$ atome s'écrit dans ces conditions :

$$(14) \quad \psi_i \propto \frac{e^{i k |\vec{r} - \vec{r}_i|}}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} f_i(0) e^{i k Z_i}$$

Le terme $e^{i k Z_i}$ tient compte de la différence de phase de l'onde incidente au centre de l'atome par rapport à l'origine O .

A l'aide des relations (5) , (6) et (8) , l'onde diffusée peut s'écrire encore

$$\psi_i = \frac{8 \pi^2 m e^2}{h^2} \frac{e^{i k r}}{r} e^{i k (n_0 - n) \cdot \vec{r}_i} f_i(0)$$



La somme des ondes diffusées par les différents atomes représente l'onde diffusée par l'agrégat :

$$\Psi = \sum_i \Psi_i = \frac{8 \pi^2 m e^2}{h^2} \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{i=1}^N f_i(0) e^{ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_i}$$

Et l'intensité diffusée a pour expression

$$(15) \quad \Psi \Psi^* = C \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j^* e^{ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij}}$$

$$= C \left[\sum_{i=1}^N |f_i|^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} f_i f_j^* e^{+ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij}} \right]$$

avec

$$C = \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2 \frac{1}{r^2}$$

et (16) $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$

L'intensité diffusée $I = \frac{\Psi \Psi^*}{C}$ s'écrit :

$$(17) \quad I = \sum_{i=1}^N |f_i|^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} f_i f_j^* \cos(k(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij})$$

Les équations (15) et (17) sont les expressions fondamentales sur lesquelles s'appuie le traitement de tous les problèmes de diffusion par une collection de N atomes [7, page 464], si chacun diffuse selon la loi (13) vue précédemment.

A. Diffusion élastique par une poudre cristalline ou par un gaz .

Les relations (15) et (17) expriment donc aussi bien la diffusion par un réseau d'atomes ou par une molécule polyatomique , comme la somme des contributions de toutes les paires d'atomes possibles dans le cristal ou dans la molécule .

Ceci implique cependant l'hypothèse importante que le cristal soit suffisamment petit . Dans ce cas l'absorption ne joue pas de rôle , tous les atomes recevant la même intensité et l'onde diffractée n'étant pas affaiblie par la traversée de la matière . Et d'autre part l'énergie diffractée est tout à fait négligeable devant l'énergie incidente et il n'y a pas à tenir compte de l'interaction des faisceaux incident et diffracté (8) .

Nous ne traiterons donc que le cas des microcristaux .

L'ordre de grandeur de l'épaisseur critique e qui correspond à la transition de la diffusion cinématique, exposée précédemment, à la diffusion dynamique, est donné par la relation [51 , page 151] :

$$\lambda \left| \frac{\phi_{hkl}}{\Omega} \right| e \sim 1$$

où Ω est le volume de la maille élémentaire et ϕ_{hkl} son facteur de structure . Ceci donne une épaisseur critique de l'ordre de 200 Å pour les cristaux d'Argon et de dioxyde de carbone dont la diffusion est étudiée ici .

La diffusion par une cible composée d'un grand nombre de "particules" , petits cristaux ou molécules , orientés au hasard va donc se traduire par les mêmes expressions, si celles-ci sont formulées en terme de distances interatomiques .

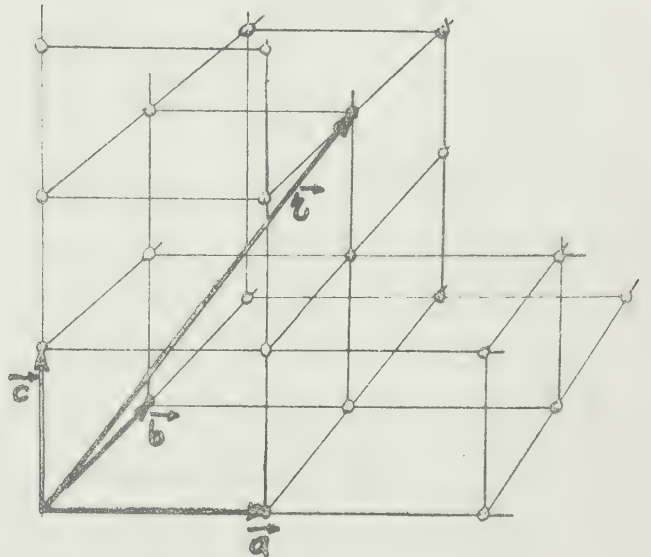
B. Intensité diffusée par un réseau d'atomes

Un atome du réseau est repéré par le vecteur

$$(18) \quad \vec{r}_i = u_i \vec{a} + v_i \vec{b} + w_i \vec{c}$$

où u_i, v_i, w_i sont des entiers allant de 0 à $N_1 - 1$, $N_2 - 1$, $N_3 - 1$ respectivement et $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ les vecteurs de la maille élémentaire.

Portons cette expression dans la relation (15), en posant pour alléger l'écriture $f_i = f_j = 1$ et (19) $\vec{n}_0 - \vec{n} = \vec{S}$, et sommions sur tous les points du réseau c'est à dire sur toutes les valeurs de u, v, w .



$$\begin{aligned} I &= \sum_i \sum_j e^{ik\vec{S} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \\ &= \sum_{u_i=0}^{N_1-1} e^{iku_i \vec{S} \cdot \vec{a}} \sum_{v_i=0}^{N_2-1} e^{ikv_i \vec{S} \cdot \vec{b}} \sum_{w_i=0}^{N_3-1} e^{ikw_i \vec{S} \cdot \vec{c}} \\ &\quad \times \sum_{u_j=0}^{N_1-1} e^{-iku_j \vec{S} \cdot \vec{a}} \sum_{v_j=0}^{N_2-1} e^{-ikv_j \vec{S} \cdot \vec{b}} \sum_{w_j=0}^{N_3-1} e^{-ikw_j \vec{S} \cdot \vec{c}} \end{aligned}$$

L'expression se simplifie en remarquant que :

$$A_1 = \sum_{u_1=0}^{N_1-1} e^{iku_1 \vec{S} \cdot \vec{a}} = 1 + e^{ik\vec{S} \cdot \vec{a}} + \dots + e^{i(N_1-1)k\vec{S} \cdot \vec{a}} = \frac{1 - e^{-ikN_1 \vec{S} \cdot \vec{a}}}{1 - e^{-ik\vec{S} \cdot \vec{a}}}$$

$$\text{et } A_i A_j^* = \frac{1 - \cos(kN_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{1 - \cos(k \vec{S} \cdot \vec{a})} = \frac{\sin^2 N_1 \gamma_1}{\sin^2 \gamma_1} \quad \text{avec } \gamma_1 = \frac{1}{2} k \vec{S} \cdot \vec{a}$$

Il vient alors :

$$I = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3}$$

Utilisant ξ, η, ζ composantes de $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ sur les axes $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ du réseau réciproque . (9)

$$(20) \quad \frac{\vec{S}}{\lambda} = \xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*$$

et les propriétés des vecteurs réciproques $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$, $\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0$;

on peut transformer Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 sous la forme : $\Psi_1 = \pi (\xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*) \cdot \vec{a} = \pi \xi$

$$\Psi_2 = \pi \eta$$

$$\Psi_3 = \pi \zeta$$

On retrouve alors la fonction d'interférence de Laue (10) ,

$I_0(\xi, \eta, \zeta)$, dont les maxima principaux apparaissent quand ξ, η, ζ sont égaux à des entiers h, k, l .

$$(21) \quad I_0(\xi, \eta, \zeta) = \frac{\sin^2 \pi N_1 \xi}{\sin^2 \pi \xi} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 \eta}{\sin^2 \pi \eta} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}$$

Remarquant que

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} &= N_1 + 2 \sum_{u=1}^{N_1-1} (N_1 - u) \cos 2 \pi u \xi \\ &= \sum_{u=-(N_1-1)}^{N_1-1} (N_1 - |u|) \cos 2 \pi u \xi \end{aligned}$$

et utilisant la relation trigonométrique :

$$\cos A \cdot \cos B \cdot \cos C = \frac{1}{4} \left[\cos(A+B+C) + \cos(A-B+C) + \cos(A+B-C) + \cos(A-B-C) \right]$$

on peut montrer que :

$$I_0(\xi, \eta, \zeta) = \sum_u \sum_v \sum_w (N_1 - |u|) (N_2 - |v|) (N_3 - |w|) \cos 2 \pi (u \xi + v \eta + w \zeta)$$

et à l'aide des relations (18) (19) et (20) , l'intensité s'écrit (7) :

$$(22) \quad I_0 (\xi, \eta, \zeta) = \sum_{u=-(N_1-1)}^{N_1-1} \sum_{v=-(N_2-1)}^{N_2-1} \sum_{w=-(N_3-1)}^{N_3-1} M_{uvw} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{uvw}\right)$$

avec $M_{uvw} = (N_1 - |u|) (N_2 - |v|) (N_3 - |w|)$

Le coefficient $(N_1 - |u|) (N_2 - |v|) (N_3 - |w|)$ représente le nombre de fois qu'apparaît dans le cristal la distance interatomique r_{uvw} , avec l'orientation du vecteur $\vec{r}_{uvw}$.

Les expressions (21) et (22) sont des formulations équivalentes de la même expression générale (15) ou (17) qui dans ce cas particulier de la diffusion par un réseau de N atomes identiques s'écrit :

$$I = f^2 \left[N + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \cos k (\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij} \right] = f^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos k (\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij}$$

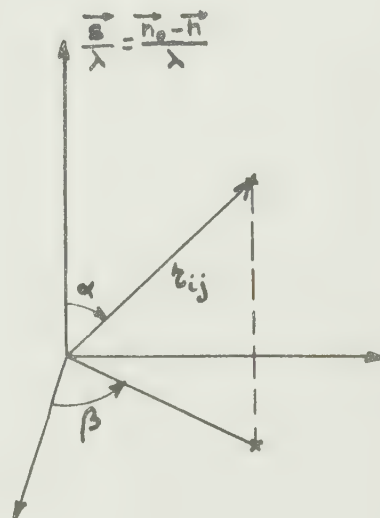
et cette dernière expression traduit aussi bien l'intensité élastique diffusée par une molécule composée de N atomes qui , d'après (17) , s'écrit de la façon la plus générale :

$$(23) \quad I = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos k (\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij}$$

C. Formulation équivalente de l'intensité diffusée par une poudre
de microcristaux et par un gaz

La diffusion par une cible composée d'un grand nombre de " particules " ,
petits cristaux ou molécules , orientées au hasard avec une égale probabilité,
s'obtient en faisant la moyenne des expressions (22) ou (23) selon toutes les
orientations possibles de la " particule " , et en multipliant par $\mathcal{N}$ nombre de
"particules" .

$$\begin{aligned} \overline{\cos k(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij}} &= \overline{\cos (s r_{ij} \cos \alpha)} \\ &= \int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi} \cos(s r_{ij} \cos \alpha) \frac{\sin \alpha}{4 \pi} d\alpha d\beta \\ &= \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} \end{aligned}$$



D' où les expressions de la diffusion
élastique :

par une poudre

$$(24) I_0(s) = \mathcal{N} \sum_{u=-(N_1-1)}^{N_1-1} \sum_{v=-(N_2-1)}^{N_2-1} \sum_{w=-(N_3-1)}^{N_3-1} (N_1 - |u|) (N_2 - |v|) (N_3 - |w|) \frac{\sin s r_{uvw}}{s r_{uvw}}$$

et par un gaz

$$(25) I(s) = \mathcal{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}}$$

Les deux expressions (24) et (25) forment donc de la même manière
l'intensité diffusée par une poudre de microcristaux et par un gaz (le facteur
de structure a été pris égal à 1 dans la première) en faisant la somme des

contributions $\frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}}$ pour toutes les distances interatomiques r_{ij} du micro-cristal ou de la molécule .

C'est-à-dire qu'en ce qui concerne la diffusion chaque microcristal peut être traité comme une grosse molécule et l'ensemble des microcristaux orientés au hasard comme un gaz [7] .

I.3 INFLUENCE DES VIBRATIONS DES ATOMES SUR LA DIFFUSION

A. Introduction

Les atomes dans les cristaux ou les molécules sont sujets continuellement à de petits déplacements à cause de l'agitation thermique .

La position de l'atome i est donnée à chaque instant par le vecteur :

(26) $\vec{R}_i = \vec{r}_i + \vec{u}_i$, où $\vec{u}_i$ représente le vecteur déplacement par rapport à la position d'équilibre donnée par $\vec{r}_i$. A l'aide de l'équation générale (15) , l'intensité élastique instantanée diffusée s'écrit sous la forme :

$$(27) \quad I = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} f_i f_j e^{ik\vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}} \cdot e^{ik\vec{S} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)}$$

Et pour prendre la moyenne des termes se référant aux différentes paires d'atomes , il est nécessaire de considérer non seulement toutes les orientations possibles , mais aussi tous les déplacements possibles $\vec{u}_i$, $\vec{u}_j$.

L'influence des vibrations sur la diffusion des rayons X par des cristaux fut introduite par Debye [11 , 12] qui supposait indépendantes les oscillations des différents points du réseau cristallin .

En fait , les oscillations des N atomes composant la "particule" , cristal ou molécule , ne sont pas indépendantes , elles forment un système couplé avec $3N$ degrés de liberté . Chaque petite oscillation du système peut s'exprimer comme la somme de $3N$ coordonnées normales correspondant à $3N$ modes de vibrations normales . Si la "particule" est libre , six d'entre-eux sont nécessaires en général pour définir les mouvements de translation et de rotation et il en reste $3N-6$ pour décrire les vibrations des atomes .

L'expression de l'influence des vibrations thermiques dans les cristaux en fonction des modes de vibrations normales a été donnée par Waller [13 , 14], après les travaux de Born et Von Karman [15]. Viennent ensuite des traitements quantiques du problème . [16 à 22] .

Introduite par James [23] dans le cas des gaz , l'influence des vibrations sur la diffusion a été étudiée notamment par Karle [24 , 25] , Morino et Hirota [26], puis par Bartell [27] qui tient compte de l'anharmonicité des vibrations .

L'analogie entre la diffusion par des grosses molécules et par des petits cristaux , nous a conduit à traiter l'influence des vibrations thermiques sur la diffusion élastique des électrons par de petits cristaux , à l'aide de l'expression de l'intensité en fonction des distances interatomiques , dans laquelle est introduite la probabilité $P(r)$ d r pour que la distance interatomique r , exprimée en fonction des coordonnées normales , soit comprise entre r et $r + dr$. La méthode est celle appliquée par Karle à la diffraction des électrons par les gaz . Dans le cas des microcristaux cette méthode fournit un calcul de première approximation .

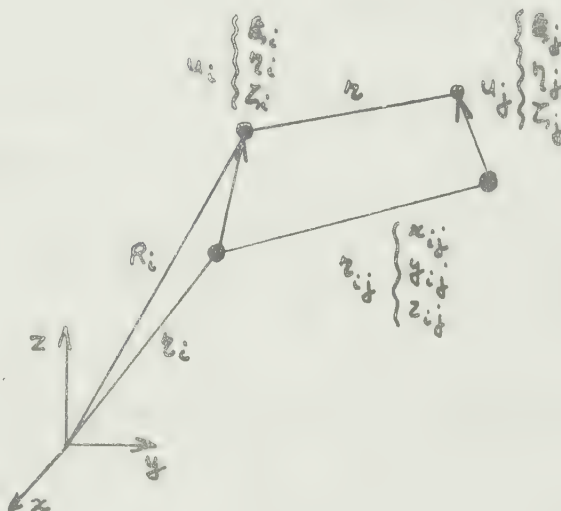
On considérera que les vibrations interatomiques sont harmoniques . Cette hypothèse n'est qu'une première approche , même dans le cas des petits cristaux à très basse température que nous avons étudiés . Comme il s'agit de cristaux moléculaires , liés par des forces de Van der Waals , il faut s'attendre à des amplitudes de vibration importantes .

B. Amplitude carrée moyenne de vibration (24)

La contribution de chaque paires d'atomes vibrants à l'intensité diffusée peut s'exprimer à l'aide de la probabilité $P(r) dr$, sous la forme :

$$(28) \quad \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin sr}{sr} dr$$

La distance interatomique
 $r = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ peut s'écrire
 en fonction de sa valeur à
 l'équilibre r_{ij} , de compo-
 santes x_{ij} , y_{ij} , z_{ij} et
 des déplacements u_i , u_j de
 composantes ξ_i , η_i , ζ_i ,
 ξ_j , η_j , ζ_j , sous la forme
 du développement :



$$(29) \quad r = r_{ij} + \frac{1}{r_{ij}} \left[x_{ij} (\xi_i - \xi_j) + y_{ij} (\eta_i - \eta_j) + z_{ij} (\zeta_i - \zeta_j) \right] + f(\xi_i^2, \eta_i^2, \zeta_i^2, \xi_j^2, \dots)$$

A l'aide des coordonnées normales p_n , liées aux composantes de déplacements par les relations :

$$\xi_i = \sum_{n=1}^{3N} \alpha_{in} p_n \quad \eta_i = \sum_{n=1}^{3N} \beta_{in} p_n \quad \zeta_i = \sum_{n=1}^{3N} \gamma_{in} p_n$$

où les α , β , γ sont les constantes de transformation, la distance interatomique r s'écrit encore :

$$(30) \quad r = r_{ij} + \sum_{n=1}^{3N} C_n p_n + \sum_{n=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} k_{nm} p_n p_m$$

Dans cette expression, k_{nm} qui intervient dans le terme du deuxième ordre est une fonction des composantes de r_{ij} et des constantes de transformation.

On a d'autre part : $C_n = x_{ij} (\alpha_{in} - \alpha_{jn}) + y_{ij} (\beta_{in} - \beta_{jn}) + z_{ij} (\gamma_{in} - \gamma_{jn})$.

Il s'ensuit que le terme $\sum_{n=1}^{3N} C_n p_n$ représente l'amplitude l_{ij} du déplacement projeté sur la distance r_{ij} à l'équilibre.

$$(31) \quad \sum_{n=1}^{3N} C_n p_n = \frac{x_{ij}}{r_{ij}} (\xi_i - \xi_j) + \frac{y_{ij}}{r_{ij}} (\eta_i - \eta_j) + \frac{z_{ij}}{r_{ij}} (\zeta_i - \zeta_j) = l_{ij}$$

La fonction de probabilité $P(p_1 \dots p_{3N})$ décrivant les vibrations harmoniques normales de fréquences ν_n s'écrit [28] :

$$(32) \quad P(p_1 \dots p_{3N}) = \prod_{n=1}^{3N} \left(\frac{B_n}{\pi} \right)^{1/2} e^{-B_n p_n^2}$$

avec $B_n = \frac{4\pi^2 \nu_n}{h} \text{ th } \frac{h\nu_n}{2kT}$

k étant la constante de Boltzmann

T la température absolue

et l'on a :

$$(33) \quad \langle p_n^2 \rangle = \frac{1}{2 B_n}$$

L'intensité diffusée s'exprime alors, d'après (25), (28) et (29)

$$(34) \quad I(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \int_{-\infty}^{+\infty} P(p_1 \dots p_{3N}) \frac{\sin sr(p_1 \dots p_{3N})}{sr(p_1 \dots p_{3N})} dp_1 \dots dp_{3N}$$

Karle transforme alors l'expression de l'intensité diffusée en développant $\sin s r$ à l'aide de l'expression (30) dans laquelle il néglige le terme quadratique en $p_n p_m$ dont la contribution est considérée comme faible (24).

$$\sin s r \sim \sin \left(s \left(r_{ij} + \sum_n c_n p_n \right) \right)$$

Cette approximation classique dans le cas de la diffraction par les gaz, où les amplitudes de vibrations sont faibles en général, a été conservée ici dans le cas des microcristaux.

Ainsi ce traitement de l'influence des vibrations, sur la diffusion par des microcristaux n'est qu'un traitement au premier ordre qui aboutit d'ailleurs dans l'expression (35) à une formulation voisine de celle de Debye [11, 12]. Remplaçant alors r par r_{ij} au dénominateur de (34), ce qui n'introduit qu'une erreur négligeable dans la région significative, il vient :

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j \left(\frac{B_1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{B_{3N}}{\pi} \right)^{1/2} \frac{e^{isr_{ij}}}{r_{ij}} \int \dots \int e^{-\sum_n B_n p_n^2} e^{is \sum_n c_n p_n} dp_1 \dots dp_N$$

Les intégrales se séparent et s'intègrent :

$$\text{d'où : } I(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j e^{-s^2 / (2 \sum_n c_n^2 / 2 B_n)}$$

$$\text{Or d'après (33) : } \sum_n c_n^2 / 2 B_n = \sum_n c_n^2 \langle p_n^2 \rangle.$$

$$\text{Mais on peut montrer (24) que : } \sum_n c_n^2 \langle p_n^2 \rangle = \langle \sum_n c_n^2 p_n^2 \rangle = \langle \left(\sum_n c_n p_n \right)^2 \rangle$$

$$\text{d'où : } \sum_n c_n^2 / 2 B_n = \langle \left(\sum_n c_n p_n \right)^2 \rangle = \langle l_{ij}^2 \rangle$$

L'intensité diffusée, tenant compte des vibrations des atomes, s'écrit alors

$$(35) \quad I(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j e^{-s^2 l_{ij}^2 / 2} \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}}$$

Dans tout ce qui suit, nous noterons $\langle l_{ij}^2 \rangle$, simplement par l_{ij}^2 , avec la
l'approximation : amplitude carrée moyenne de vibration.

I.4 INTENSITE DIFFUSEE TOTALE - FOND CONTINU

Dans une expérience de diffusion l'intensité enregistrée comprend non seulement l'intensité élastique (36) mais aussi l'intensité inélastique qui dans le cas d'électrons incidents rapides et pour la sommation sur tous les états , est incohérente et ne provoque donc pas d'effet d'interférence lié à la structure des "particules" [3].

Traitant les atomes séparément et sommant sur tous les atomes de la "particule" diffusante , Morse a montré [29] que la fonction de diffusion incohérente S pour rayons X , établie par Heisenberg [30] est applicable à la diffusion par des électrons rapides à condition de la multiplier par le facteur $\frac{1}{s^4}$

$$I_{\text{incoh}} = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \frac{S}{s^4}$$

Compte tenu de (35) et (37) l'intensité diffusée totale s'écrit donc :

$$(37) \quad I_T(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} e^{-l_{ij}^2 s^2/2} + \sum_{i=1}^N \frac{S_i}{s^4}$$

Dans les études de structures moléculaires en diffraction par les gaz , on a l'habitude de regrouper différemment les termes de $I_T(s)$. On distingue la contribution qui correspond à des valeurs différentes des indices i et j et contient donc les informations sur la structure (r_{ij} , l_{ij}) . On appelle ce terme intensité moléculaire $I_m(s)$.

$$(38) \quad I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} e^{-l_{ij}^2 s^2/2}$$

D'autre part on regroupe l'intensité atomique inélastique I_{incoh} , avec la contribution de la double somme de $I_T(s)$ qui correspond à des indices i et j égaux

et qu'on appelle intensité atomique élastique I_A . La somme $I_A + I_{\text{incoh}}$ est alors appelée fond continu et se présente comme une courbe lisse passant par les points où l'intensité $I_m(s)$ s'annule .

$$I_{\text{FC}} = I_A + I_{\text{incoh}} = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{S_i}{s^4}$$

Nous avons gardé cette définition du fond continu dans cette étude de la diffraction par des micro-cristaux . Il ne s'agit donc pas du mot fond continu employé en cristallographie [8] qui correspond à une courbe passant à la base des pics de diffraction et étant donné l'expression retenue ici pour l'intensité diffusée , pourrait être représentée dans notre cas par I_{incoh} .

Enfin l'intensité $I_m(s)$ sera formulée ultérieurement (p.61) en fonction des seules distances différentes existant dans les microcristaux , après que l'expression complète des multiplicités de ces distances ait été établie .

1.5 DISTRIBUTION RADIALE

En explicitant d'après (10) les facteurs de diffusion atomique élastique pour électrons $f_i = (Z_i - F_i(s))/s^2$, l'intensité diffusée (38) s'écrit encore :

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{(Z_i - F_i)^2}{s^4} \frac{(Z_j - F_j)^2}{s^4} \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} e^{-l_{ij} s^2/2}$$

Considérons la transformée de Fourier de l'intensité diffusée $s^5 I_m(s)$:

$$(39) \quad F(r) = \int_0^\infty s^5 I_m(s) \sin sr \, ds$$

Posons pour l'instant $(Z_i - F_i)(Z_j - F_j) = C_{ij} = \text{constante par rapport à } s$, ce qui consiste à considérer la diffusion par des noyaux ; $F(r)$ s'écrit :

$$F(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{C_{ij}}{r_{ij}} \left(\frac{\pi}{2 r_{ij}^2} \right)^{1/2} e^{-(r - r_{ij})^2/2 l_{ij}^2}$$

La transformée de l'intensité diffusée $s^5 I_m(s)$ se présente donc comme une série de gaussiennes centrées sur chaque distance interatomique et de largeur liée à l'amplitude de vibration, c'est à dire une série de fonction de probabilité décrivant le mouvement vibratoire des noyaux.

La contribution de chaque paire d'atomes ij , qui dans la courbe d'intensité s'étend sur tout le domaine de s et est mêlée aux contributions des autres paires d'atomes, apparaît, dans la transformée de Fourier, concentrée sur un domaine restreint de r et séparée des autres contributions, si les distances r_{ij} ne sont pas trop voisines.

De fait les coefficients C_{ij} sont fonction de s puisque les centres diffusants sont des atomes, et d'autre part l'expérience ne fournit pas de valeurs de l'intensité de $s = 0$ jusqu'à $s = \infty$. Aussi la transformée de Fourier,

appelée encore distribution radiale

$$(40) \quad F(r) = \sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^5 I_m(s) \sin sr \, \delta s ,$$

n'est-elle pas un ensemble de gaussiennes , mais présente une série de maxima entourés de parties négatives importantes(50). Cependant le résultat demeure que la contribution de chaque paire d'atomes est concentrée sur un domaine restreint de r .

Cette remarque est particulièrement utile dans le cas de la diffusion par des microcristaux . Elle permet en effet par comparaison avec un modèle théorique , à l'aide de la méthode des moindres carrés , d'étudier quasi séparément chaque distance interatomique et l'amplitude de vibration correspondante (ou du moins un petit nombre d'entre elles à la fois) sur un domaine restreint de la distribution radiale .

On limite ainsi considérablement le nombre de paramètres libres à faire intervenir simultanément .

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

ET

CONDITIONS DE DIFFRACTION

PRESENTATION COMPAREE DE L'APPAREIL

I. INTRODUCTION

Le dispositif expérimental présenté ici a remplacé dans le laboratoire de Diffraction Electronique d'Orsay celui utilisé par P. Audit [75] .

Le point commun entre les deux appareillages est leur même utilisation simultanée de deux techniques habituellement distinctes : la diffraction des électrons rapides qui est employée depuis longtemps dans les études de structures cristallines et moléculaires , et la production de faisceaux supersoniques qui appartient au domaine de la Mécanique des Fluides .

Mis à part cette rencontre dont le Professeur M. Rouault avait pressenti le premier l'intérêt , on peut dire que les deux appareillages n'ont du point de vue technique pratiquement aucun point commun . C'est que l'appareil présenté ne constitue pas une simple amélioration du précédent , il a été conçu dans une optique totalement différente .

En effet l'ancien appareil constituait avant tout un générateur de faisceaux moléculaires supersoniques (F.M.S.) semblable d'ailleurs au premier dispositif de R. Campargue [81 , 77] sur lequel , après quelques études de dynamique des gaz , on avait adapté essentiellement un canon à électrons et une chambre photographique .

La thèse de P. Audit a montré l'intérêt que pouvait présenter un tel dispositif pour l'étude des agrégats formés dans les F.M.S. : cristaux , gouttelettes liquides , polymères [46] . Malheureusement le diffractographe ainsi constitué était trop rudimentaire pour entreprendre dans des conditions suffisamment précises l'étude des F.M.S. par diffraction d'électrons .

A l'origine des difficultés expérimentales il faut souligner la très faible densité de centres diffusants dont on dispose . La densité dans les Faisceaux

supersoniques est en effet de 100 à 1000 fois plus faible que celle des jets gazeux utilisés habituellement en diffraction d'électrons par les gaz . Or l'on sait combien est déjà délicate la mesure des intensités diffractées dans ce dernier cas .

Tirant alors expérience des premiers travaux de P. Audit nous avons mis au point un ensemble diffractographe d'électrons - générateur de F.M.S. qui fût adapté aux études structurales sur les faisceaux supersoniques .

Ainsi à la différence du premier dispositif, l'appareil présenté ici a été conçu comme un diffractographe d'électrons , inspiré de ceux utilisés en diffraction par les gaz , sur lequel on a mis au point , comme source de gaz ou de cristaux , un générateur de F.M.S. adapté par sa conception et sa maniabilité , aux études de structures envisagées .

Comme il n'existe aucun autre ensemble expérimental de ce type , nous comparerons donc uniquement le nouvel appareil du laboratoire à l'ancien , en faisant cependant référence d'une part aux diffractographes à gaz existants et d'autre part aux générateurs de F.M.S. .

II. UTILISATION D'UN SECTEUR TOURNANT

Dès lors qu'on ne s'intéresse pas seulement à la position des maxima de diffraction, mais qu'on souhaite mesurer sur une plaque photographique l'intensité diffusée sur un grand domaine angulaire, pour étudier par exemple l'amplitude de vibration des atomes dans les particules diffusantes, on se heurte à une difficulté qui est la décroissance très rapide de l'intensité avec l'angle θ de diffraction.

De façon générale cette décroissance varie en moyenne comme $\frac{1}{s^3}$, où $s = \frac{4\pi \sin \theta/2}{\lambda}$; c'est-à-dire que si l'intensité vaut 1 en $s = 2 \text{ \AA}^{-1}$, elle ne vaut plus grosso modo que $1/166$ en $s = 11 \text{ \AA}^{-1}$.

Aussi pour obtenir sur une même photographie un grand domaine de diffraction exploitable, c'est-à-dire avec des densités optiques du même ordre de grandeur quel que soit s , on est conduit à exposer davantage les parties du diagramme éloignées du centre. Pour ce faire on a utilisé ce qu'on appelle en diffraction par les gaz un secteur tournant [32→34] qui est un cache centré sur le faisceau d'électrons et tournant au-dessus de la plaque photographique, et dont l'ouverture augmente avec la distance R au centre du diagramme suivant une loi en R^3 proche de s^3 (cf. page 32).

Le secteur tournant permet donc, à condition de connaître avec précision sa loi d'ouverture, de mesurer les intensités diffusées sur un domaine de s plus grand et avec beaucoup plus de précision.

Ainsi, là où l'ancien appareil sans secteur tournant permettrait de distinguer les réflexions cristallines d'un F.M.S. de cristaux de CO_2 , de densité relativement élevée, jusqu'à $s \sim 7,5 \text{ \AA}^{-1}$ (réflexion 640), le nouvel appareil avec secteur tournant permet de mesurer l'intensité des réflexions jusqu'à $s \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$.

(réflexion 882) . Avec un F.M.S. de cristaux d'Argon , on passe respectivement de la réflexion 442 ($5.7 \text{ \AA}^{-1}$) à la réflexion 842 ($11 \text{ \AA}^{-1}$) .

Et si le nombre total de réflexions observables sur ces diagrammes était précédemment de 24 et de 10 respectivement pour des cristaux de CO_2 et d'Argon , il est maintenant , pour des cristaux de taille analogue , supérieur respectivement à 50 et à 20 .

Le domaine de détection , la finesse de celle-ci et la précision de détail sur l'intensité ont donc considérablement augmenté .

III. REDUCTION DE LA DIFFUSION PARASITE PAR LE GAZ RESIDUEL

Le secteur tournant n'est pas seul responsable des améliorations qu'on vient de signaler , la diminution de l'intensité parasite était nécessaire pour effectuer des mesures de précision .

Pour les valeurs de s dont on vient de parler inférieures à $15 \text{ \AA}^{-1}$, la diffusion parasite est essentiellement due au gaz résiduel dans la chambre de diffraction . Les molécules résiduelles proviennent soit du dégazage des parois , soit du F.M.S. lorsque celui-ci n'est pas piégé immédiatement après diffraction .

A. Piégeage du F.M.S. après diffraction

Le piégeage du F.M.S. n'existait pas dans l'ancien appareil et la seule utilisation de pompe à diffusion était insuffisante pour éliminer des F.M.S. de relativement forte densité . Par exemple avec un F.M.S. de cristaux de dioxyde de carbone, de densité $2,5 \cdot 10^{14} \text{ molécules/cm}^3$ et de 1,2 mm de diamètre , la pression dans la chambre à diffraction passait de 10^{-6} Torr , qui était sa valeur sans F.M.S. , à 10^{-5} Torr . Les calculs que nous avons effectués , et dont des exemples sont détaillés page 46 , montrent que dans ces conditions la diffusion parasite due à la pression résiduelle était de l'ordre de 20% de la diffusion du F.M.S. sur le domaine analysé compris entre 2 et $8 \text{ \AA}^{-1}$. Ceci n'est pas étonnant puisque le nombre total de molécules résiduelles , de densité $3,6 \cdot 10^{11} \text{ mol/cm}^3$ équivalant à 10^{-5} Torr , que rencontrait le faisceau d'électrons , tout au long des 300 mm séparant le F.M.S. de la plaque photographique , représentait 36% de celui du F.M.S. = $\frac{3,6 \cdot 10^{11} \times 300}{2,4 \cdot 10^{14} \times 1,2} = 36\%$.

L'élimination du F.M.S. après diffraction a été réalisée dans le nouvel appareil par piégeage sur une paroi refroidie , suivant les cas , à l'azote liquide ou à l'hélium liquide . L'efficacité du système peut être considérée comme par-

faite , puisque , même avec des F.M.S. de forte densité , on ne détecte pas la moindre remontée de pression dans la chambre à diffraction , maintenue à présent non plus à 10^{-6} voire 10^{-5} Torr , mais à 5.10^{-8} Torr avec ou sans F.M.S. . On a donc dans le cas envisagé plus haut divisé par 200 la diffusion parasite .

B. Diminution à 5.10^{-8} Torr de la pression dans la chambre à diffraction pour l'étude des F.M.S. de très faible densité .

On verra ultérieurement comment cette valeur $p = 5.10^{-8}$ Torr pour la pression résiduelle a été obtenue par un mode de pompage différent de celui de l'ancien appareillage , à savoir par adsorption . Rappelons simplement que dans les diffractographes à gaz classiques [35, 48] , la pression est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Torr . Etant donné les densités beaucoup plus faibles des F.M.S. que celles des jets de gaz classiques , il était nécessaire de diminuer p , pour atteindre des conditions de diffusion parasite par le gaz résiduel analogues , c'est-à-dire de l'ordre du pourcent de la diffusion par la cible .

Ceci est indispensable en particulier dans le cas des F.M.S. de densité faible, de l'ordre de quelques 10^{12} atomes/cm³ ou moins . Ces F.M.S. sont ceux qui contiennent les agrégats les plus petits . Nous avons en effet remarqué que plus les dimensions des agrégats formés diminuent lorsqu'on abaisse la pression p_0 d'entrée du gaz , plus leur densité dans le jet diminue aussi . Ceci n'est pas tellement surprenant , car on imagine bien à la limite que , du point de vue de la dynamique des gaz , la densité d'un F.M.S. gazeux contenant une certaine proportion de dimères , c'est-à-dire les plus petits agrégats , ne doit pas être très différente de la densité d'un F.M.S. purement gazeux . Or dans le cas favorable de l'hydrogène , R. Campargue note [77] , dans les conditions optimales , un flux de 10^{19} mol/s $\times$ cm² , ce qui correspond , à 5 cm environ du sélecteur ,

là où a lieu la diffraction , à une densité d'environ 2.10^{12} mol/cm³ .

Or , si l'on calcule la diffusion parasite due au gaz résiduel , dans le cas d'une pression de 5.10^{-8} Torr , on s'aperçoit qu'elle représente déjà environ 8% de la diffusion par un F.M.S. d'Argon de densité $2,5.10^{12}$ at/cm³ , contenant les plus petits cristaux que nous avons étudiés .

Cette valeur 5.10^{-8} Torr dans le nouvel appareil n'était donc pas inutile . Il faut d'ailleurs ajouter que des mesures expérimentales de diffusion parasite égale non pas à 8 mais à 3% nous ont montré que l'indication 5.10^{-8} Torr de la jauge de la chambre à diffraction correspondait en fait localement à une pression très inférieure , au voisinage du F.M.S. , en présence d'hélium liquide .

Les parois froides effectuent en effet un puissant cryopompage dans la région où a lieu la diffraction ; et du point de vue de la diffusion parasite , cette région est très importante , car c'est en provenance d'elle que vont arriver sur la plaque photo les électrons parasites diffusés sous les plus faibles angles , donc en plus grand nombre, d'après ce qu'on a vu sur la répartition angulaire de l'intensité diffusée .

Ces 3% de diffusion parasite pour un F.M.S. de petits cristaux d'Argon de densité faible égale à $2,5.10^{12}$ at/cm³ sont à comparer , dans l'ancien appareil à la diffusion parasite due à une pression de 10^{-6} Torr , dans le cas d'un F.M.S. d'Argon de 4.10^{12} at/cm³ : le calcul donne dans ces conditions 70% de diffusion parasite . On comprend dès lors pourquoi l'étude de la courbe d'intensité , attribuée à un dimère d'Argon , n'avait pas pu être menée précédemment au delà de $s = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$ et dans des conditions peu précises comme le souligne l'auteur [46] , alors que pour un F.M.S. deux fois moins dense , qui s'est révélé être composé de très petits cristaux (90 atomes par microcristal) , les intensités diffractées ont pu être à présent mesurées jusqu'à $s = 14 \text{ \AA}^{-1}$ (cf. courbe page 106) .

Notons enfin que l'appareil présenté ici dispose d'un sas pour entrer et sortir la cassette photographique , ce qui n'existait pas sur l'ancien appareil , et donne non seulement une autonomie de travail beaucoup plus grande , mais évite des entrées d'air continuelles qui sont préjudiciables à l'obtention d'un bon vide dans le diffractographe .

IV. AUGMENTATION DU DOMAINE DE DIFFRACTION JUSQU'À $s = 40 \text{ \AA}^{-1}$ POUR L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION MOLECULAIRE .

Cette augmentation du domaine de diffraction par rapport à l'ancien appareillage était prévue pour les études de structures sur des F.M.S. purement gazeux . Elle a en fait été à l'origine de la mise en évidence expérimentale originale du phénomène de diffusion moléculaire par des cristaux polyatomiques de dioxyde de carbone (cf Chapitre VI) .

Il est bien connu en diffraction par les gaz que les études précises de structures moléculaires nécessitent d'enregistrer l'intensité diffusée sur un grand domaine de diffraction , si l'on veut mesurer les amplitudes de vibration l correspondant aux distances interatomiques . En effet l'amplitude des vibrations dans une molécule (vibrations intramoléculaires) est 5 à 10 fois plus faible que l'amplitude des vibrations dans un cristal (vibrations intermoléculaires) . Aussi l'amortissement $e^{-l^2 s^2 / 2}$ de l'intensité diffusée qui traduit l'effet des vibrations et permet de les mesurer , est-il beaucoup moins rapide et par conséquent nécessite-t-il un plus grand domaine de diffraction .

A. Miniaturisation du générateur de F.M.S.

Les diffractographes à gaz utilisés actuellement permettent d'atteindre des valeurs de s de l'ordre de $40 \text{ à } 60 \text{ \AA}^{-1}$. Ils disposent pour cela de plusieurs longueurs de chambre de diffraction , c'est-à-dire que l'ajutage de gaz peut être situé à différentes distances de la plaque photographique , les plus courtes longueurs de chambre fournissant les plus grandes valeurs de s , à une distance R donnée du centre sur la plaque photographique .

Or s'il est simple de déplacer un ajutage de gaz , il est habituellement impossible de faire de même avec un générateur de F.M.S. qui est très lourd

et encombrant .

Ainsi le premier appareillage comportant un générateur de type classique ne disposait que d'une seule longueur de chambre de diffraction qui , compte tenu du format photographique 6×9 cm utilisé , aurait pu permettre d'atteindre théoriquement des valeurs de s de l'ordre de $17 \text{ \AA}^{-1}$. Nous avons résolu le problème de l'augmentation du domaine de diffraction en miniaturisant le générateur de F.M.S. pour le rendre presque aussi maniable qu'un ajustage de gaz .

On verra ultérieurement que cette miniaturisation a pu être réalisée grâce à l'emploi du cryopompage à l'hélium liquide , qui est un élément nouveau par rapport à l'ancien générateur et s'est révélé de très grande efficacité , après une mise au point assez délicate . On peut ainsi placer le générateur à deux distances différentes de la plaque photographique , la plus courte permettant d'atteindre théoriquement , avec le format photographique 9×12 cm utilisé maintenant , des valeurs de s de l'ordre de $60 \text{ \AA}^{-1}$.

Puisqu'il a été question ici du générateur de F.M.S. notons qu'il dispose d'un système de chauffage et de refroidissement de la buse qui n'existait pas sur l'ancien générateur et permet de faire varier les conditions de formation des agrégats en fonction de la température d'entrée du gaz .

B. Elimination de la rétrodiffusion

De fait , la diffusion moléculaire par les cristaux de CO_2 a pu être effectivement étudiée jusqu'à $s = 42 \text{ \AA}^{-1}$.

Mais il fut nécessaire pour cela d'examiner en détail la diffusion parasite aux grandes valeurs de s , phénomène connu en diffraction par les gaz , mais pas trop gênant dans leur cas étant donné la densité beaucoup plus grande des jets de gaz classiques . On verra ultérieurement qu'avec un F.M.S. cette diffusion

parasite , due à la rétrodiffusion des électrons du faisceau central hors du piège à électrons (beam-stop) situé au centre du secteur tournant , devient rapidement phénoménale .(cf page 50) .

Il a fallu non seulement utiliser un beam-stop beaucoup plus étroit et plus profond qu'à l'ordinaire ce qui pose de délicats problèmes de centrage , mais mettre au point un système de caches inconnu en diffraction par les gaz . Ceci a permis de réduire à 1% la diffusion aux grands s par un F.M.S. de CO_2 de $3.10^{13} \text{ mol/cm}^3$, alors que les calculs effectués page 50 , et nos mesures s'accordaient pour donner dans ce cas un taux de diffusion parasite due à la rétrodiffusion pouvant facilement atteindre 1500% à $s = 40 \text{ \AA}^{-1}$, sans le dispositif mis au point . Ces conditions de diffraction ont été présentées à Stony Brook en juillet 1969 , au 8ème Congrès International de Cristallographie [67] , en même temps que les premiers résultats sur la diffusion moléculaire aux grands angles des cristaux polyatomiques de dioxyde de carbone [68] .

En plus des études de cristaux dans les F.M.S. , l'appareillage dont nous disposons permet donc d'envisager à l'avenir des études de structures sur des faisceaux moléculaires supersoniques purement gazeux étant donné le domaine angulaire exploitable et le faible pourcentage de diffusion parasite .

V. COMPARAISON RESUMEE DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES TECHNIQUES

	Appareil présenté	Ancien appareil
- Secteur tournant	oui	non
- Longueurs de chambre de diffraction	deux : 110 et 250mm	300 mm
- Format de plaque photographique	9 × 12 cm	6 × 9 cm
- Sas pour cassette photographique	oui	non
- Moyens de pompage du diffractographe	- Hélium liquide - Azote liquide - Charbons actifs refroidis à l'azote liquide - Pompe à diffusion	- Azote liquide - Pompe à diffusion
- Moyens de pompage du générateur F.M.S.	- Hélium liquide - Azote liquide - Pompe Roots	- Pompe à diffusion - Pompe Roots
- Chauffage et refroidissement de la buse du F.M.S.	oui	non
- Piégeage du F.M.S. après diffraction	oui	non
- Pression dans la chambre à diffraction	$p < 5.10^{-8}$ Torr	$10^{-6} < p < 10^{-5}$ Torr
- Mesure et élimination de la rétrodiffusion	oui	non
- Diffraction sous grands angles ($s > 15 \text{ \AA}^{-1}$)	oui	non

VI. COMPARAISON RESUMEE DES CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DE L'INTENSITE DIFFUSEE

	Appareil présenté	Ancien appareil
- Valeur maximum du domaine de diffraction exploitable		
CO ₂	$s_{\max} = 42 \text{ \AA}^{-1}$	$s_{\max} = 8 \text{ \AA}^{-1}$
Ar { F.M.S. de forte densité ($> 10^{13} \text{ at/cm}^3$)	$s_{\max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$	$s_{\max} = 7,5 \text{ \AA}^{-1}$
{ F.M.S. de faible densité ($< 5 \cdot 10^{12} \text{ at/cm}^3$)	$s_{\max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$	$s_{\max} = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$
- Nombre de réflexions cristallines visibles		
(sur CO ₂	50	24
(sur Ar	20	10
- Dernière réflexion cristalline visible { CO ₂	882 ($13 \text{ \AA}^{-1}$)	640 ($7,5 \text{ \AA}^{-1}$)
{ Ar	842 ($11 \text{ \AA}^{-1}$)	442 ($7 \text{ \AA}^{-1}$)
- Diffusion parasite par le Gaz Résiduel	3%	70% (calculé d'après $p = 10^{-6} \text{ Torr}$)
dans le cas de F.M.S. d'Argon de faible densité	$2,5 \cdot 10^{12} \text{ at/cm}^3$	$4 \cdot 10^{12} \text{ at/cm}^3$
- Diffusion parasite aux grands angles ($s = 40 \text{ \AA}^{-1}$)	1%	domaine inaccessible
dans le cas de F.M.S. de CO ₂ de forte densité	$3 \cdot 10^{13} \text{ mol/cm}^3$	

II.1 LE DIFFRACTOGRAPHE

Le diffractographe que nous avons réalisé comprend trois organes essentiels :

- une source de faisceau électronique
- un générateur de faisceau moléculaire supersonique
- un dispositif d'enregistrement des électrons diffractés .

Ces organes viennent s'adapter tout ou partie dans la chambre à diffraction où se produit la collision électrons - faisceau moléculaire .

Nous ne décrivons que très sommairement la source d'électrons et le système d'enregistrement qui sont de type classique .

En ce qui concerne la chambre à diffraction , son mode de pompage particulier retiendra notre attention . Enfin après avoir rappelé le principe de fonctionnement d'un générateur de faisceau moléculaire nous examinerons en détail le modèle que nous avons conçu pour être adapté à un diffractographe d'électrons .

A. SOURCE D'ELECTRONS

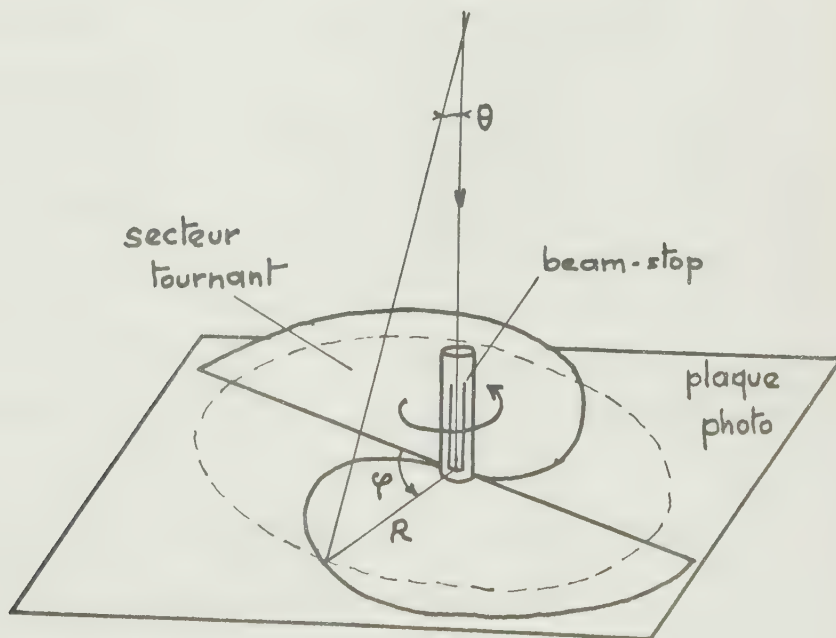
Elle est constituée par des éléments de microscope électronique [31] : canon à électrons (à cathode chaude) , et lentille magnétique de focalisation . La haute tension stabilisée est fixée à 50 kV ; sa dérive sur une heure est inférieure à 10^{-4} . L'intensité du faisceau d'électrons est de 15 μ A . Son diamètre au niveau du dispositif d'enregistrement est estimé à 150 μ d'après la largeur des raies de diffraction d'une cible polycristalline (couche mince ou faisceau supersonique condensé).

B. ENREGISTREMENT

Situé dans la chambre à diffraction, le dispositif d'enregistrement comprend une cassette photographique de 8 plaques (format 9×12 cm), accessible sous vide grâce à un sas, et un secteur tournant [32→34], équipé d'un beam-stop à force centrifuge [35].

Le secteur tournant, dont l'ouverture φ est proportionnelle au cube du rayon ($\varphi = K R^3$), permet de compenser la décroissance rapide, avec l'angle θ , de l'intensité diffractée, donc d'obtenir sur un grand domaine angulaire θ des informations exploitables.

Avec un temps d'exposition approprié, l'ensemble de ces informations se situe alors dans le domaine de linéarité de la courbe sensitométrique de l'émulsion, autrement dit, les densités optiques sont directement proportionnelles aux intensités diffractées.



distance photo-secteur 3,6 mm

$R_{\max} = 60$ mm

$\varphi_{\max} = 300^\circ$

vitesse de rotation 1500 tours/minute

cylindre central du beam stop :

diamètre 1 mm

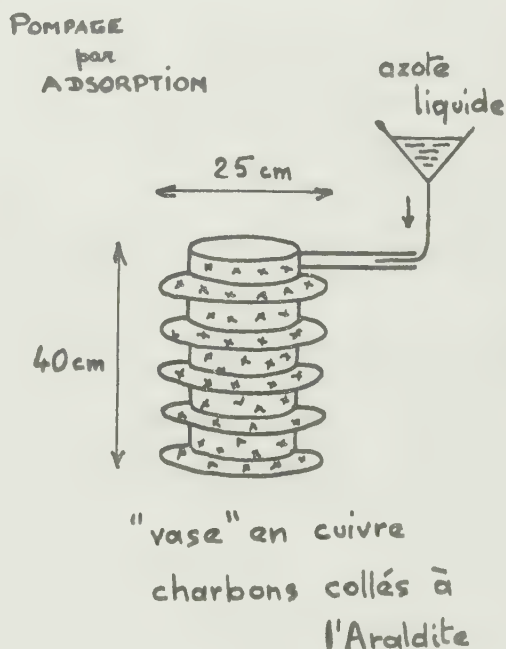
hauteur 35 mm

C. CHAMBRE A DIFFRACTION

C'est un cube de 55 cm d'arête constitué par six plaques fixées par joints d'indium sur un cadre formant les arêtes du cube . L'intérêt pratique est de disposer d'un grand volume intérieur et de grandes surfaces planes pour adapter les différents organes , et d'obtenir si besoin est de très grandes ouvertures, en démontrant indépendamment chaque plaque .

Comme nous le verrons plus loin, le vide nécessaire à une exploitation quantitative des photos de diffraction par un Faisceau Moléculaire Supersonique (F.M.S.) est inférieur à 10^{-7} torr ; pour l'obtenir nous avons repris un mode pompage assez ancien , mais très simple et très efficace .

Il s'agit d'un pompage par adsorption réalisé avec des charbons actifs refroidis à l'azote liquide et placés directement dans la chambre à diffraction . On utilise deux "vases" à charbons actifs du type indiqué par la figure ci-contre . L'amorçage du pompage est effectué dès qu'une petite



pompe à diffusion d'huile (300 l/s après baffle) a fait descendre la pression dans la chambre de diffraction à une valeur voisine de $2 \cdot 10^{-5}$ torr .

Le refroidissement des charbons fait alors chuter en quelques minutes la pression à une valeur voisine de $2 \cdot 10^{-7}$ torr . Dans les conditions normales d'expérience , aucune entrée d'air n'étant effectuée durant plusieurs jours , cette valeur minimum descend au-dessous de 10^{-7} torr . L'appoint supplémentaire apporté par le piège à hélium liquide du F.M.S. (cf. §2) permet d'atteindre une pression de $5 \cdot 10^{-8}$ torr . Et il faut noter que cette valeur n'est pas modifiée par le F.M.S. dont l'excellente localisation (cf. §D) permet un piégeage parfait .

D. GENERATEUR DE FAISCEAU MOLECULAIRE

1. Principe de fonctionnement (36)

a) Le gaz arrivant à la pression p_0 et à la température T_0 se détend à travers une buse N dans une première chambre A. Au cours de la détente, le mouvement d'agitation thermique des molécules se transforme progressivement en un mouvement ordonné qui vérifie notamment l'équation de conservation

$$d \left(H + \frac{1}{2} m U^2 \right) = C^{te}$$

écrite pour une mole de gaz (H désignant l'enthalpie, m la masse molaire et U la vitesse d'écoulement du gaz). Cette vitesse U, pratiquement supersonique dès la sortie de la buse, devient rapidement constante (38), tandis que la vitesse quadratique moyenne d'agitation $\sqrt{V^2}$ continue de décroître aussi loin que se poursuit la détente.

Le phénomène peut être traduit, en particulier sur l'axe (38,54) à l'aide du nombre de Mach $M(x/d) = \frac{U}{a(x/d)}$; $a(x/d)$ est la vitesse du son à la distance x de la buse de diamètre d; elle est liée à la vitesse quadratique moyenne par la relation: $a^2 = \frac{\gamma}{3} \overline{V^2}$, γ étant le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constant.

Tous les paramètres de la détente peuvent être calculés en fonction de M; par exemple la température $T(x/d)$ avec l'hypothèse d'une détente isentropique, s'exprime par:

$$T(x/d) = T_0 \frac{1}{1 + M^2(x/d) \frac{\gamma - 1}{2}}$$

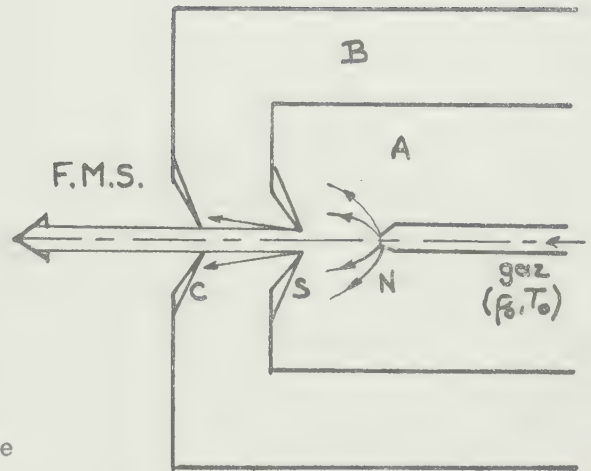


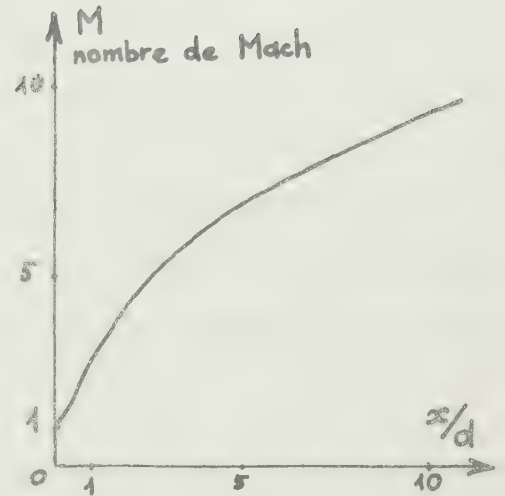
schéma de principe

- N Buse
- S Sélecteur
- C Collimateur
- A Chambre de détente
- B Chambre collimation

Le refroidissement est rapide , puisqu'à $x = d$ cette température de translation est déjà tombée à $\frac{T_0}{2}$

b) Un sélecteur S situé sur l'axe du jet

à une distance x_s de la buse , permet d'extraire la partie centrale de l'écoulement supersonique . Le libre parcours moyen au niveau du sélecteur est assez grand pour qu'il se produise un gel quasi-instantané de la détente, lorsque l'écoulement supersonique ayant franchi le sélecteur débouche dans la chambre de collimation B , où règne une pression de l'ordre de 10^{-4} Torr , ou moins .



Les collisions moléculaires ayant cessé , les molécules poursuivent leur chemin avec une vitesse axiale U à laquelle s'ajoute la vitesse désordonnée $\sqrt{v^2}$ beaucoup plus faible , qu'elles ont conservée depuis le sélecteur . Seules passent à travers le collimateur C situé sur l'axe , celle dont la composante transversale de $\sqrt{v^2}$ est pratiquement nulle . Le collimateur définit donc un faisceau moléculaire supersonique de densité constante dans un plan de section droite et d'ouverture angulaire très faible . Ayant franchi le collimateur , le faisceau moléculaire arrive dans la chambre à diffraction et constitue une cible très bien localisée .

Sans aller plus loin dans ce bref exposé de principe , signalons que des perturbations importantes interviennent habituellement dans le fonctionnement d'un F.M.S. en particulier l'apparition d'ondes de choc frontale et obliques dans le sélecteur , et dans certains cas des phénomènes d'invasion (40) . Cependant il est possible de faire fonctionner un F.M.S. (41) dans les con-

ditions théoriques prévues par Kantrowitz et Grey [36] et de retrouver en particulier les valeurs d'intensité de F.M.S. idéal, établies par Parker [42], dans un large domaine de pression p_0 .

c) Condensation

Si la pression d'entrée du gaz est assez élevée ou sa température assez basse il se produit, lors de la détente du gaz, des phénomènes de condensation [43]. Le générateur de F.M.S. fournit alors des agrégats : dimères, polymères, microcristaux.

Du point de vue de la diffraction, le fait de créer une cible de microcristaux in vitro et sans aucun support matériel est un avantage certain à l'actif du F.M.S.

Divers travaux ont été entrepris pour expliquer la formation dans le faisceau de ces agrégats, en particulier les plus petits les dimères, molécules de Van der Waals [52]. Mais aucune théorie d'ensemble de la nucléation n'existe à l'heure actuelle [44]. Le fait d'atteindre une condensation très importante est indissociable de l'inconvénient, du point de vue des prévisions théoriques, d'avoir un système complètement en déséquilibre lors de la détente très rapide du F.M.S.. Actuellement seule l'expérience est capable de dire à coup sûr si un F.M.S. est affecté ou non par la condensation.

On peut cependant exprimer quelques idées simples sur les circonstances dans lesquelles peut se produire la condensation.

On a vu que, lors de la détente d'un gaz en jet libre, sa température chute rapidement avec la distance x/d à la buse : on peut donc s'attendre à des phénomènes de condensation. Mais en fait l'amorçage de la condensation nécessite des phénomènes dont la probabilité diminue très rapidement avec la densité des

molécules gazeuses : préexistence de polymères dans le gaz , chocs à trois corps , paires de collision . Or la densité du gaz dans le jet chute elle-même très vite quand on s'éloigne de la buse .

Pour obtenir un F.M.S. gazeux pour une pression d'entrée donnée p_0 , on doit choisir une température d'entrée T_0 élevée . Dans ces conditions , la région dans laquelle pourrait se produire la condensation, parce que la température $T(x/d)$ y serait assez basse, se trouve suffisamment éloignée de la buse pour que la densité y soit assez faible pour empêcher l'amorçage de la condensation .

Ainsi la condensation ne se produira pas dans cette région et à plus forte raison dans les régions aval dans lesquelles , si la température continue de décroître ("super Cooling") , la densité fait de même .

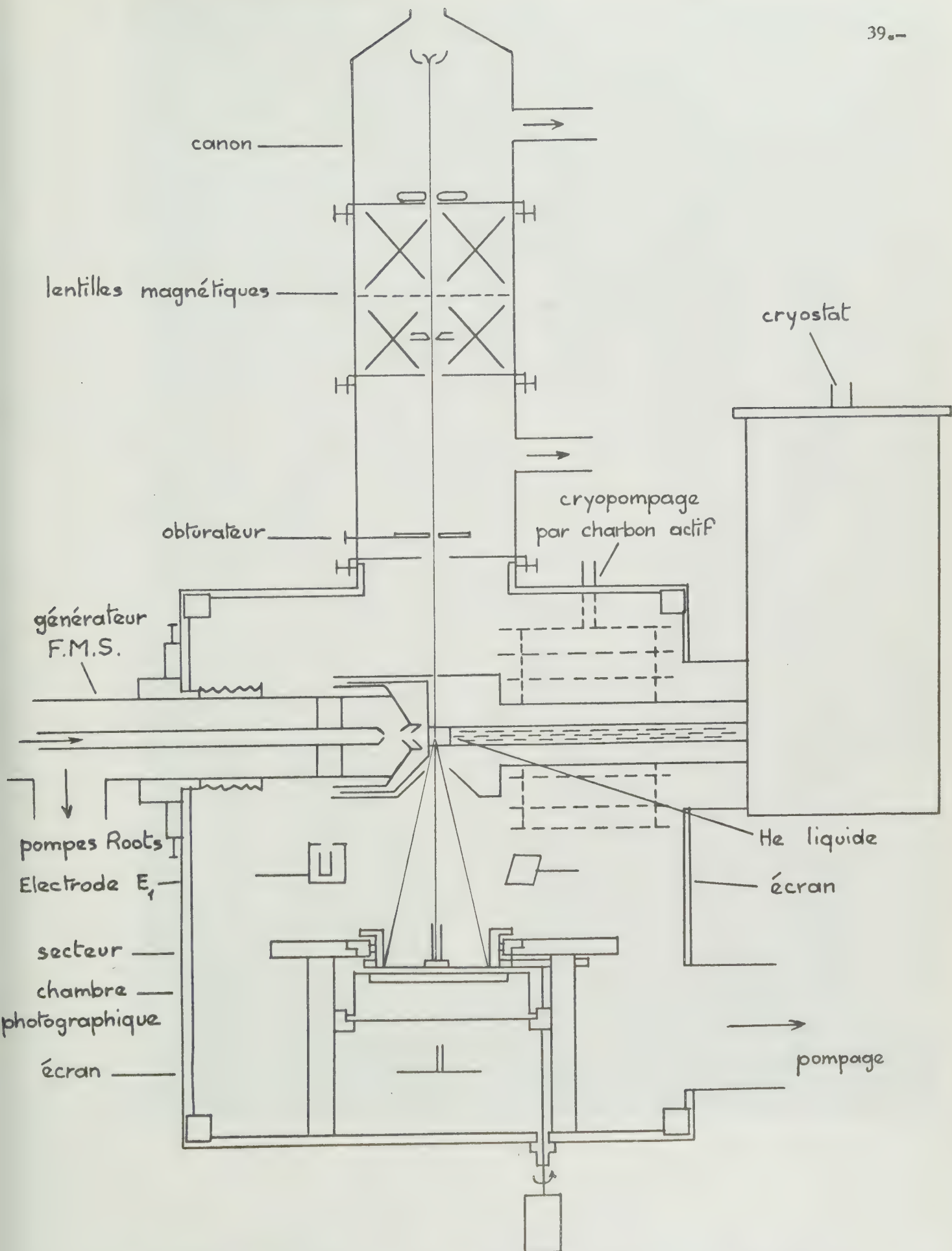
Par contre pour obtenir un jet condensé à partir d'une température T_0 donnée, on pourra augmenter la pression p_0 , ce qui augmente proportionnellement la densité dans le jet en tout point x/d sans changer la température $T(x/d)$; ou bien on pourra baisser la température d'entrée T_0 , ce qui rapproche de la buse la région favorable , c'est-à-dire celle où $T(x/d)$ est assez basse , pour l'amener dans une région de plus forte densité .

Comme la densité décroît très rapidement avec la distance x/d , la région où se produit la condensation sera, de toutes manières, proche de la buse et d'autre part l'extension Δx de cette région sera petite , $\frac{\Delta x}{d}$ étant de l'ordre de l'unité .

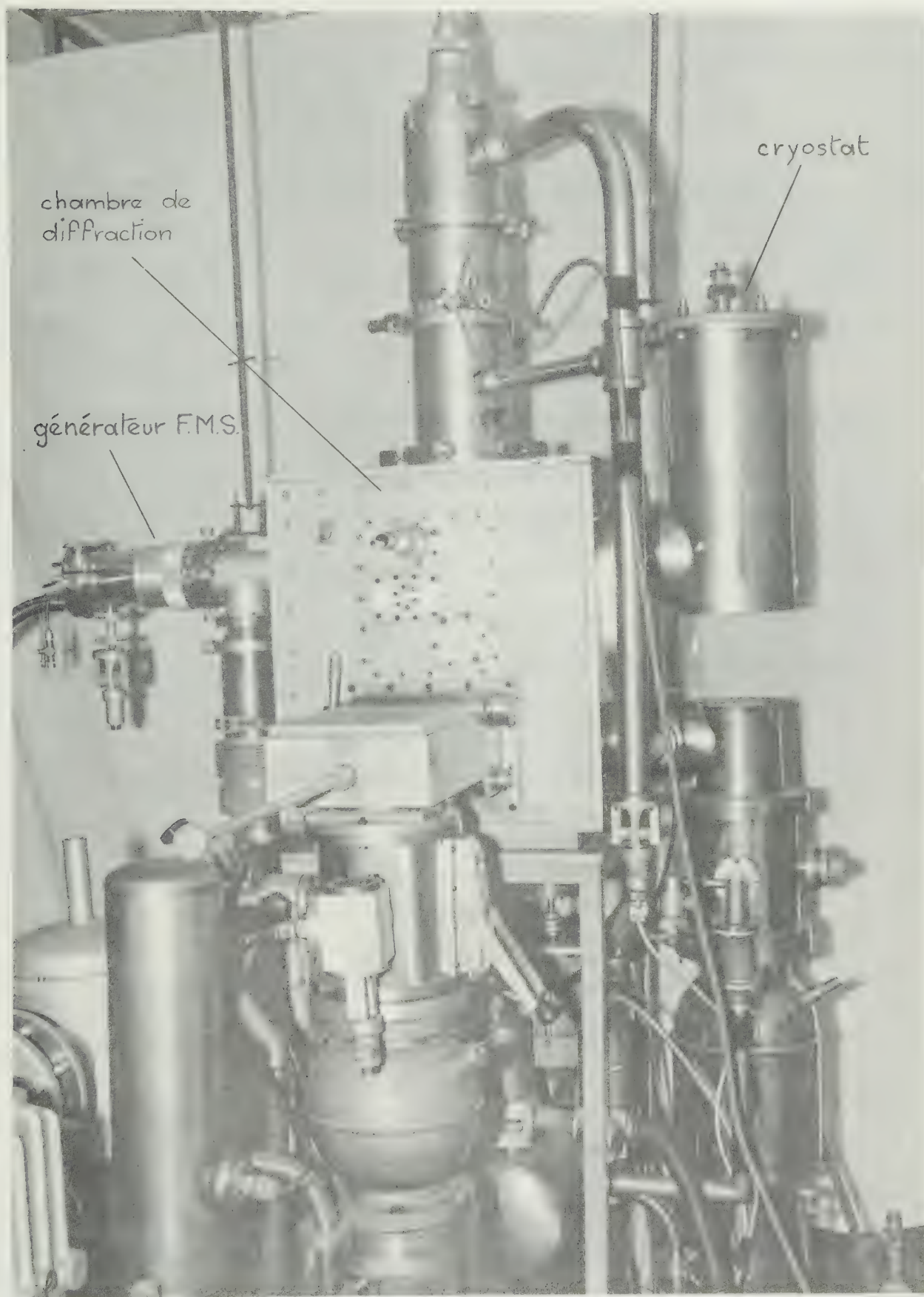
La condensation commence en x_1/d où $T(x_1/d)$ est assez faible et la densité encore suffisante et s'arrête en x_2/d lorsque la densité est devenue insuffisante. Mais le rapport $\frac{\Delta x}{d} = \frac{x_1 - x_2}{d}$ est constant quand d varie , car toutes les grandeurs thermodynamiques , température , densité , etc... , s'expriment en fonction du nombre de Mach M qui dépend du rapport x/d et non de x seulement .

Cette dernière remarque permet de comprendre comment évolue la condensation lorsqu'on utilise une buse de diamètre de plus en plus grand .

La condensation s'effectue donc sur un intervalle de distance Δx proportionnel à d . Lorsque d augmente , les autres paramètres d'entrée T_o , p_o restant par ailleurs constants , les agrégats sont donc plus gros et plus nombreux .



ENSEMBLE Diffractographe - F.M.S.



ENSEMBLE Diffractographe - F.M.S.

2. Réalisation d'un générateur destiné à la diffraction d'électrons .

Il existe de nombreux générateurs de F.M.S. [45] destinés à de multiples applications : séparation de mélanges gazeux , relaxations thermiques , interaction de surface , etc... . Le détecteur dont ils sont équipés le plus souvent est une jauge qui mesure le flux du F.M.S. ou un spectromètre de masse .

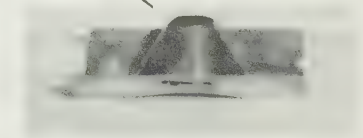
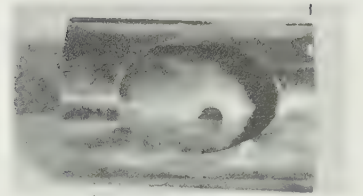
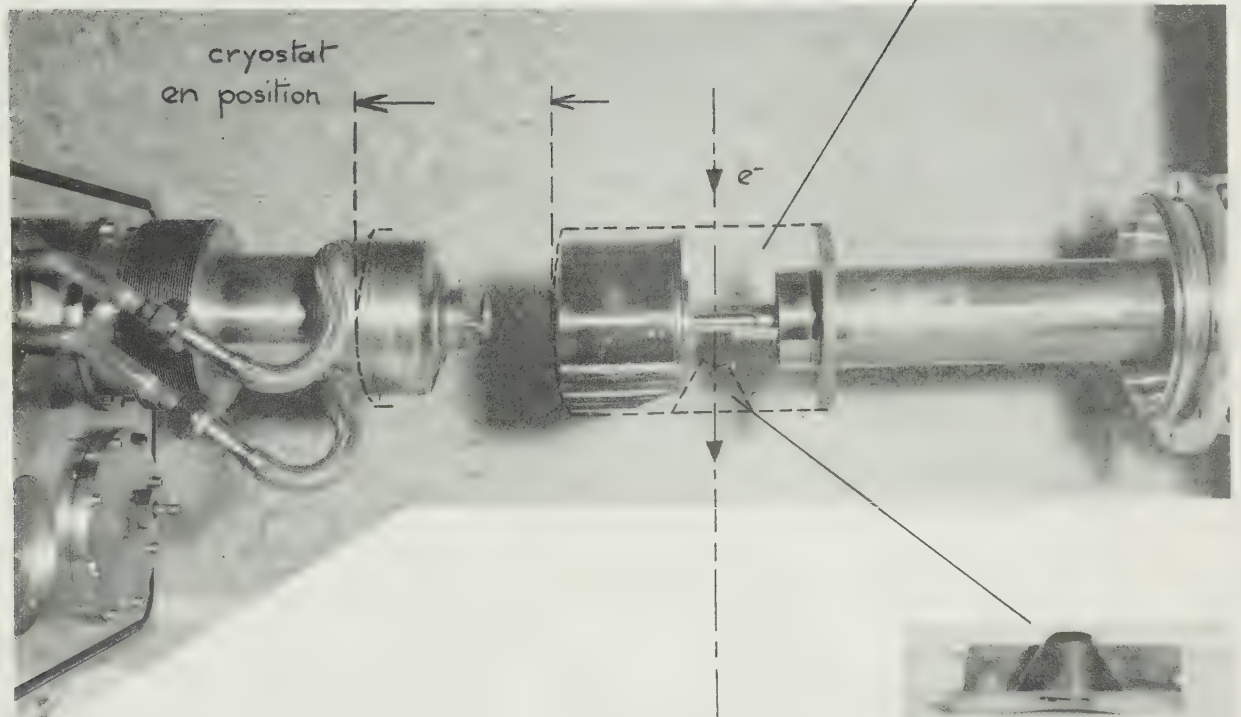
L'utilisation de la diffraction d'électrons avec enregistrement photographique comme technique d'étude [46] sur de tels modèles de générateurs est malaisée , car ce sont des dispositifs encombrants et lourds à cause des différentes chambres qui les composent . En particulier , faute de pouvoir faire varier la distance entre le F.M.S. et la plaque photographique , le domaine angulaire de diffraction enregistrable est restreint .

La réalisation d'un générateur miniature conçu comme d'un des organes d'un diffractographe d'électrons était nécessaire pour entreprendre dans de meilleures conditions l'étude des faisceaux moléculaires supersoniques par diffraction d'électrons .

La réduction des dimensions est essentiellement obtenue grâce à une conception différente de la chambre de collimation et à son mode de pompage .

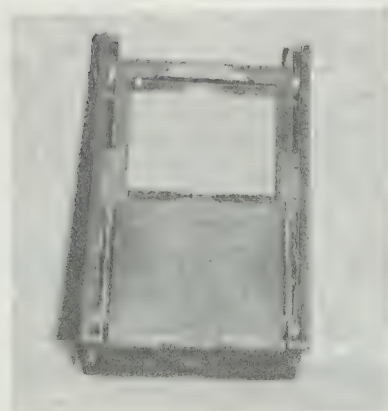
Nous nous sommes inspirés des pièges à azote ou hélium liquide des diffractographes à gaz classiques [35 , 47 , 48] qui viennent entourer la buse , afin de piéger le gaz après diffraction : la chambre de collimation est montée en deux parties indépendantes , dont l'une d'elle , puissamment cryopompée , assure l'étanchéité parfaite par rapport à la chambre de diffraction . Cette conception et ce mode de pompage permettent de réduire considérablement les dimensions de la chambre de collimation , par rapport à un dispositif habituel vidé par une pompe . Dans ce dernier la miniaturisation est incompatible avec un bon vide , en particulier en ce qui concerne les canalisations d'évacuation .

Montage du générateur F.M.S.



secteur tournant

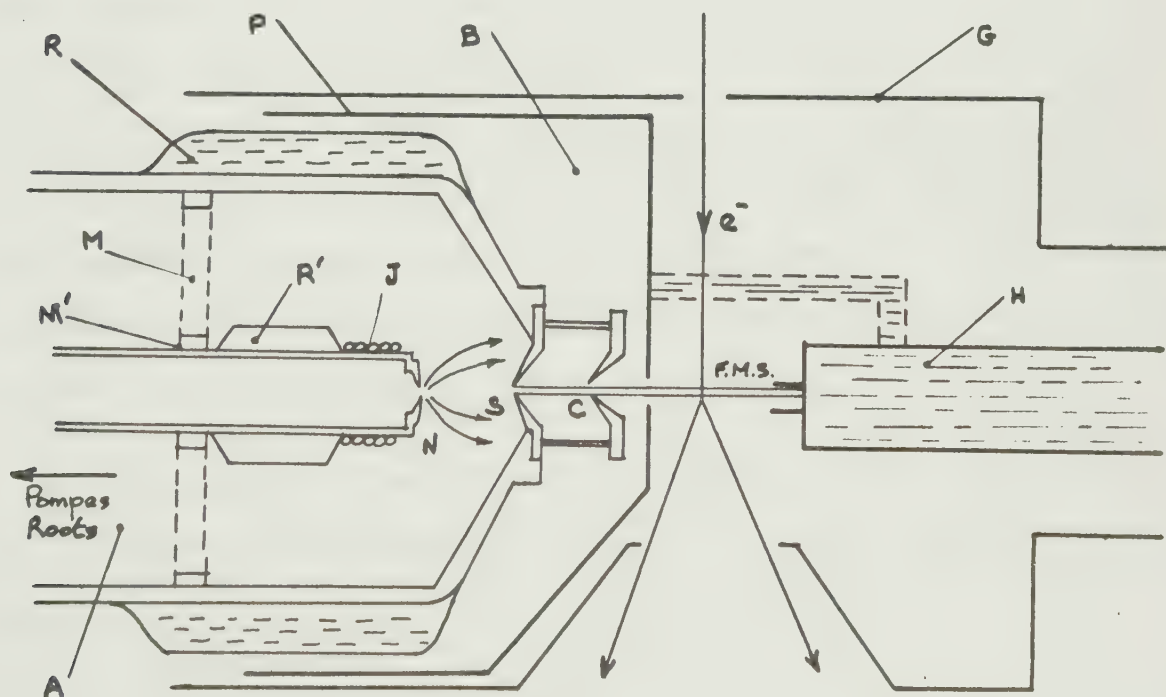
chambre photographique



Le vide dans cette chambre de collimation B est excellent , probablement inférieur à 10^{-6} Torr , à cause du cryopompage à l'hélium . La diminution de densité du F.M.S. par choc avec des molécules de gaz résiduel est donc très faible .

Le générateur comprend donc deux parties montées sur deux faces opposées de la chambre à diffraction : d'une part , l'ensemble : buse-chambre de détente sélecteur-collimateur ; d'autre part , un cryostat H à hélium liquide dont la paroi P constitue le " mur " extérieur de la chambre de collimation , en venant coiffer l'ensemble précédent .

Cette paroi P est protégée contre le rayonnement par une garde extérieure G refroidie à l'azote liquide . Le "mur" intérieur de la chambre de collimation est constituée par la paroi de la chambre de détente A , elle aussi refroidie à l'azote liquide grâce au réservoir R . .



coupe verticale

Le générateur peut être placé à deux niveaux différents dans la chambre de diffraction définissant deux " longueurs de chambre " de 250 mm et 110 mm (distance F.M.S. - Plaque photographique) . Il est réglable , dans un plan horizontal , par rapport au faisceau d'électrons .

L'alignement de la buse N , du sélecteur S et du collimateur C s'effectue par visée optique avant la mise en place du générateur dans la chambre à diffraction . La distance entre la buse et le sélecteur est réglable en cours d'expériences par déplacement de la buse . Elle varie de 0 à 20 mm . La température T_0 de la buse peut varier entre 80 et 600° K . Le chauffage est obtenu par effet Joule (enroulement J) ; le refroidissement par conduction à partir du réservoir R d'azote liquide , à travers la bague de centrage M du support de buse .

De fait , pour les basses températures en particulier , une régulation élaborée est nécessaire . En effet l'apport de calories par l'écoulement du gaz sous pression est plus important que l'apport de frigories à partir du réservoir d'azote liquide R ; car la conduction est mauvaise en M', le coulissage du support de buse dans la bague M interdisant un serrage énergétique . Il en résulte une température d'équilibre plus haute que lorsque le F.M.S. ne fonctionne pas $T_0 = 160^\circ \text{ K}$ et qui dépend de la pression : par exemple $T_0 = 205^\circ \text{ K}$ pour $p_0 = 5 \text{ bars}$ $T_0 = 228^\circ \text{ K}$ pour $p_0 = 10 \text{ bars}$. Des expériences ont cependant été réalisées à des températures T_0 de buse voisines de 80° K , en remplissant d'azote liquide le réservoir R' situé directement sur le support de buse ; il suffit alors d'une pression d'entrée de quelques dizaines de Torr pour obtenir une condensation importante dans le cas d'un F.M.S. d'Argon par exemple .

La régulation de température a été réalisée , mais nous n'en parlerons pas ici , car les expériences présentées ont été effectuées avant cette amélioration .

La pression d'entrée p_0 du gaz peut varier entre quelques dizaines de Torr et quelques dizaines de bars . La pression maximum est imposée par la quantité de gaz pouvant être admis dans la chambre de détente pour y maintenir une pression de l'ordre de 0,1 Torr ; elle dépend donc du diamètre de buse d et de la vitesse de pompage de la pompe Roots (500 l/s) qui évacue la chambre de détente .

Avec des gaz non condensables à l'azote liquide , comme l'argon , cette pression maximum est de 10 bars pour $d = 0,4$ mm . Avec des gaz condensables , comme le dioxyde de carbone , la pompe Roots étant relayée par un gros piège d'azote liquide , la pression peut atteindre 45 bars , pour le même diamètre de buse . Dans ce dernier cas on remplace l'hélium par de l'azote dans le cryostat H .

II.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES DE DIFFRACTION

L'analyse du phénomène de diffraction provoqué par la collision d'un faisceau d'électrons rapides (50 kV) par un faisceau moléculaire supersonique fournit la structure des molécules ou agrégats constituant la cible .

Mais l'intensité diffractée , enregistrée par la plaque photographique ne comprend pas seulement les électrons diffusés par le F.M.S. , il s'y ajoute des électrons parasites d'origines variées qui masquent l'information utile .

L'intensité diffractée est proportionnelle à la densité de centres diffusants dans la cible . Or , cette densité est cent à mille fois plus faible que celle des jets gazeux fournis par le dispositif classique comportant une seule buse . C'est à dire qu'il est nécessaire de réduire dans le même rapport les différentes intensités parasites pour atteindre les performances habituelles de diffraction électronique par les gaz . C'est là que se situent fondamentalement les limites des premières expériences de diffraction électronique précédemment réalisées avec un F.M.S. [46] .

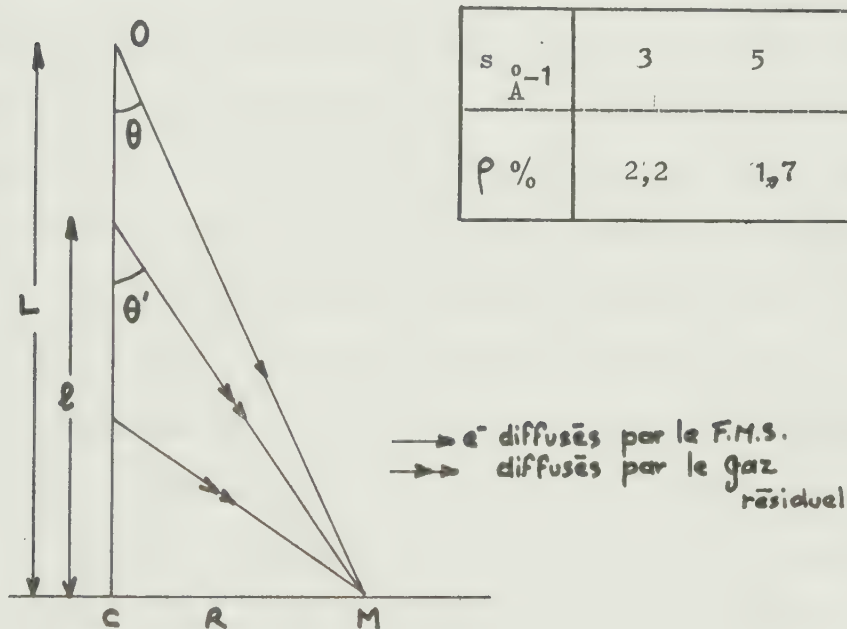
Les principales causes de diffusion parasite sont au nombre de trois : diffusion par le gaz résiduel , diffusion par les diaphragmes , rétrodiffusion par le beam-stop .

A. Diffusion par le gaz résiduel

Lorsqu'un faisceau d'électrons de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 et de section S_0 rencontre , en O , N molécules d'une cible de densité moléculaire n et d'épaisseur h , l'intensité d'électrons diffractée sous l'angle θ , dans l'angle solide $d\Omega$, s'écrit

$$(41) \quad \frac{d I}{d \Omega} = N \frac{I_0}{S_0} \frac{d \sigma(\theta)}{d \Omega} = n h I_0 \frac{d \sigma(\theta)}{d \Omega}$$

Quelques applications numériques vont permettre d'en évaluer l'importance. Considérons en 0 (figure ci-dessous) un F.M.S. de CO_2 , de densité $n = 10^{13}$ molécules/cm³, d'épaisseur $h = 1$ mm et le gaz résiduel de densité $n_p = 1,8 \cdot 10^9$ molécules/cm³, ce qui correspond à une pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr dans la chambre à diffraction. Supposons tout d'abord le gaz résiduel réparti sur la longueur $L = 250$ mm parcourue par le faisceau d'électrons entre 0 et la plaque photographique, située en C perpendiculairement à OC. Le tableau ci-dessous indique le taux ρ théorique de diffusion par le gaz résiduel par rapport à la diffusion par le F.M.S., en différents points M de la plaque photographique qui correspondent aux valeurs de s indiquées.



Une pression de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr dans la chambre de diffraction entraîne donc une contribution parasite de quelques pourcents. Aux grands angles de diffraction, dans le cas de la longueur de chambre la plus courte $L = 110$ mm, cette contribution, qui est plus faible, est donnée par le tableau suivant :

$s \text{ } ^\circ\text{-1}$ Å	10	20	30	40
$\rho \%$	0,6	0,5	0,4	0,4

Cependant les exemples précédents ne traduisent pas complètement la réalité . On a supposé en effet , pour simplifier d'abord la présentation , que la diffusion par le gaz résiduel n'avait lieu que sur le trajet OC qui sépare le F.M.S. de la plaque photographique . Ceci implique au niveau du F.M.S. , la présence d'un diaphragme de faible diamètre , qui arrête la diffusion par le gaz résiduel existant au-dessus . Or on verra dans les deux paragraphes qui suivent qu'un petit diaphragme n'est pas souhaitable , car il engendre d'autres types de diffusion parasite , en particulier aux grands angles , dans le cas de la plus courte longueur de chambre . Ne plaçant pas de diaphragme immédiatement au-dessus du F.M.S. , on serait amené à reprendre les calculs précédents en laissant le gaz résiduel diffuser sur une longueur beaucoup plus grande et malheureusement moins favorable parce qu'elle envoie , en une valeur donnée de la plaque photographique , des électrons diffusés sous faibles angles parce que venus de plus haut , donc en plus grand nombre que ceux envoyés par les régions plus proches de la plaque photographique . Cependant , dans ces calculs , on tiendra compte dès maintenant des dispositifs adoptés effectivement , à la suite des résultats des deux paragraphes suivants . Ainsi , compte tenu du dispositif de caches , on peut considérer que la longueur de diffusion par le gaz résiduel à utiliser dans les calculs concernant la plus courte longueur de chambre ($L = 110 \text{ mm}$) est d'environ 160 mm . On obtient alors le tableau suivant pour le taux de diffusion parasite concernant le F.M.S. de CO_2 envisagé de $10^{13} \text{ molécule/cm}^3$ et pour une pression résiduelle de $5,10^{-8} \text{ Torr}$. Ces valeurs sont confirmées par l'expérience

s_{0-1} Å	10	20	30	40
ρ %	1,6	1,4	1,3	1,2

Bien que la longueur de diffusion du gaz résiduel n'ait augmenté que de 50% par rapport à l'exemple simplifié présenté d'abord , on constate que le taux de diffusion parasite est multiplié par trois ; ce qui correspond bien au rôle prédominant des électrons diffusés sous faibles angles .

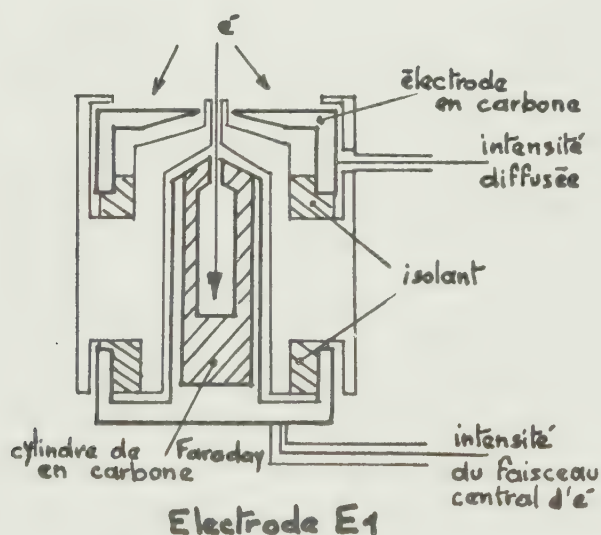
En ce qui concerne la plus grande longueur de chambre ($L = 250$ mm) , compte tenu du compromis entre les différents types de diffusion exposés plus loin et qui consiste à utiliser un cache percé d'un trou de 3 mm de diamètre placé à 6 cm au-dessus du F.M.S. , le taux de diffusion parasite par le gaz résiduel est donné par le tableau suivant , dont les valeurs sont confirmées par l'expérience .

Ce tableau concerne toujours un F.M.S. de CO_2 de 10^{13} molécules/cm³ et une pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr .

s °-1 Å	3	5	7	10
p %	3,2	3,7	3	3,5

On a signalé enfin lors de la présentation comparée de l'appareillage , la diminution non négligeable de la diffusion parasite , lorsque le générateur de F.M.S. est cryopompé à l'hélium liquide , lors de l'étude des corps non condensables à l'azote liquide , comme l'Argon par exemple . Se reportant à la figure de la page 41 , on constate que le faisceau d'électrons passe près de la paroi qui est , à quelques degrés près , à la température de l'hélium liquide . Dans cette région relativement isolée du reste de la chambre à diffraction par la garde d'azote G , les composants du gaz résiduel non condensables à l'azote liquide, tels l'oxygène et l'azote, sont piégés efficacement par la paroi P , donc

La pression est certainement très inférieure aux 5.10^{-8} Torr indiqués par la jauge dans le reste du diffractographe . Cette hypothèse est confirmée par des photos de diffusion parasite prises à indications de jauge identiques , mais avec et sans hélium liquide , de même que par des mesures de section efficace totale de diffusion sur l'électrode du type E1 figurée ci-dessous . On constate que la diffusion par le gaz résiduel est trois fois plus faible lorsque la paroi P est refroidie à l'hélium liquide que lorsqu'elle l'est à l'azote liquide . Là encore c'est la région la plus éloignée de la plaque photographique , quelques cinq centimètres au-dessus du F.M.S. et trois au-dessous , qui joue un rôle important et , cette fois favorable puisqu'elle ne diffuse pratiquement pas . Le calcul effectué dans ces conditions permet d'ailleurs de retrouver cette diminution par trois de la diffusion parasite constatée expérimentalement .



Dans le cas de l'Argon , compte tenu du cryopompage à l'hélium liquide et du facteur de diffusion plus important de l'Argon , le taux de diffusion para-

site est donc nettement plus faible que celui donné par le tableau précédent concernant le dioxyde de carbone . Pour un F.M.S. d'Argon de 10^{13} atomes/cm³ on obtient les valeurs suivantes , confirmées par l'expérience .

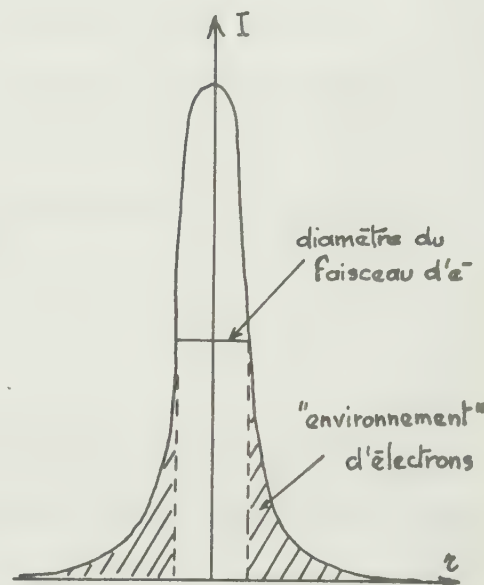
$s \text{ } ^{\circ}-1$	3	5	7	10
P %	0,9	0,8	0,5	0,6

On retrouve alors les 3% de diffusion parasite , annoncés dans la présentation comparée de l'appareil , dans le cas des F.M.S. de cristaux d'Argon de $2.5 \cdot 10^{19}$ atomes/cm³ qui sont les moins denses que nous ayons étudiés .

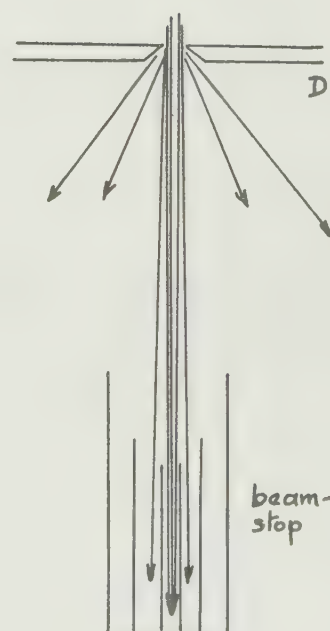
B. Diffusion des électrons par un diaphragme

La densité du faisceau d'électrons, constante et très élevée dans sa partie centrale, ne chute pas brusquement à zéro lorsqu'un s'éloigne de son axe. Il existe un grand nombre d'électrons qui ayant passé près des bords du diaphragme de sélection D_S situé au centre de l'entrefer du condenseur subissent une légère déviation de type électrostatique, due notamment à la pollution inévitable de la surface de D_S .

Cet "environnement" d'électrons, de densité notable, est peu gênante s'il ne rencontre aucun obstacle avant le Beam-stop, car celui-ci en piégera l'essentiel.



Par contre il diffuse sur tout diaphragme de "faible diamètre". Le qualificatif "faible diamètre" pouvant désigner un diamètre plusieurs fois supérieur à celui du faisceau d'électrons (150μ). Par exemple un diaphragme D de 1 mm, placé juste au-dessus de la cible, entraîne une diffusion parasite du même ordre de grandeur que la diffusion par le F.M.S. de densité moléculaire élevée envisagé au paragraphe précédent.



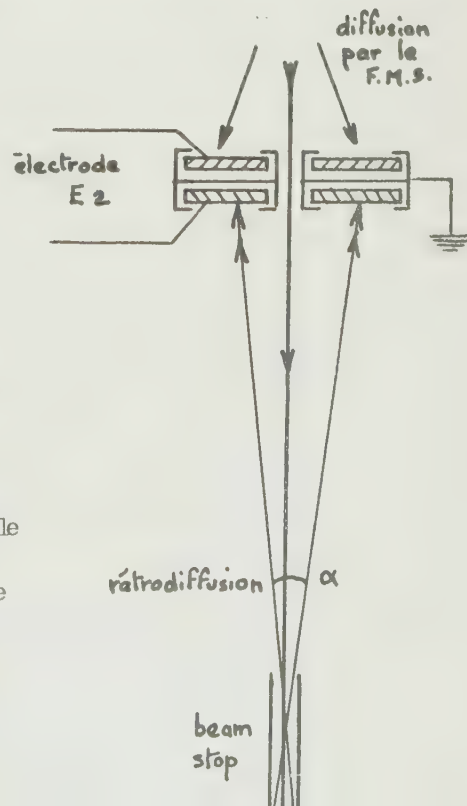
D'autre part le support d'un diaphragme D reçoit et rétrodiffuse les électrons rétrodiffusés par le beam-stop (§ 3).

L'emploi des diaphragmes au-dessus de la cible est donc à éviter dans un diffractographe équipé d'un faisceau moléculaire supersonique contrairement à la pratique habituelle dans les diffractographes à gaz classiques . Seuls subsistent, et loin de la cible , le diaphragme de sélection D_S du condenseur qui définit le faisceau d'électrons , et après le condenseur, un diaphragme qui fait partie du dispositif d'obturateur photographique . Ce deuxième diaphragme arrête d'ailleurs les électrons qui sont diffusés après avoir heurté les bords de D_S ; de tels électrons existent nécessairement vu la fonction de sélection de D_S .

C. Rétrodiffusion par le Beam-stop

Son importance dépend en premier lieu de la qualité du piégeage du faisceau d'électrons par le beam-stop , qui est fonction d'impératifs mécaniques d'alignement et de centrage rendus délicats par la rotation du secteur dont il est splindaire . On est cependant parvenu à utiliser un beam-stop graphité , dont le cylindre central a 1 mm de diamètre et 35 mm de profondeur .

Les électrons rétrodiffusés par le beam-stop sont mesurés sur la plage inférieure d'une électrode E_2 en carbone représentée ci-contre . Même avec le beam-stop utilisé et bien que le trou central de E_2 (où passe le faisceau d'électrons) ne permette pas de recueillir tous les électrons rétrodiffusés , le rapport de l'intensité I_{R_1} rétrodiffusée par le beam-stop à l'intensité I_0 du faisceau d'électrons est égal à $2 \cdot 10^{-5}$. Comparée à l'intensité diffusée par le F.M.S. cette valeur est très importante puisqu'elle est presque égale à deux fois la section efficace totale de diffusion du F.M.S. considéré dans les exemples précédents , mesurés sur la plage supérieure de l'électrode E_2 .



Lorsque le cône d'électrons rétrodiffusés par le beam-stop rencontre un obstacle, par exemple un diaphragme, il se produit une deuxième rétrodiffusion qui renvoie vers la plaque photographique une intensité notable que l'on mesure sur la plaque supérieure de l'électrode E_2 .

Si le diaphragme D est situé juste au-dessus de la cible, le taux de rétrodiffusion devient alors considérable aux grands angles de diffraction, comme le confirme le calcul sommaire suivant.

Prenant 10% comme taux de rétrodiffusion, sur

le support en carbone de D et la loi de Lambert

comme répartition angulaire $\frac{d I_{R_2}}{d \Omega} = \frac{I_{TR_2}}{\pi} \cos \theta$

(où I_{TR_2} est l'intensité totale rétrodiffusée par

D dans l'angle π stéradian), on obtient pour l'intensité rétrodiffusée $i_{R_2}(s)$:

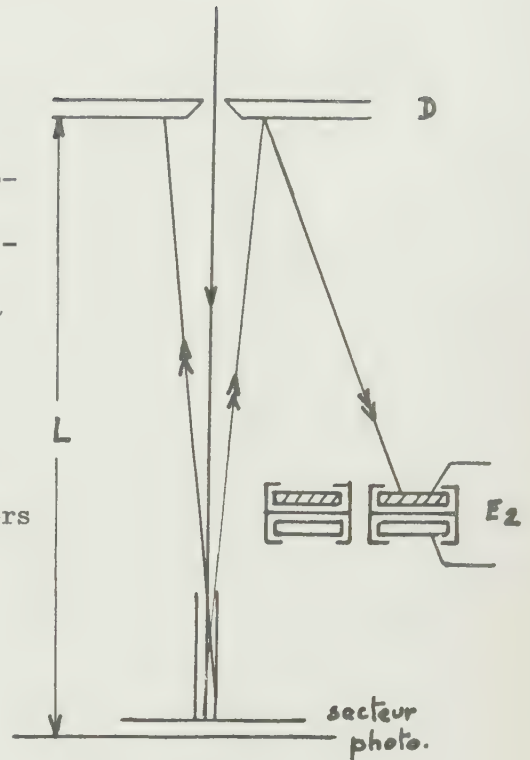
$$i_{R_2}(s) = \frac{1}{I_0} \frac{d I_{R_2}}{d S} = \frac{1}{\pi} \frac{I_{TR_2}}{I_0} \frac{\cos^4 \theta}{L^2}$$

D'où le tableau donnant dans ce cas le taux de rétrodiffusion

$$\rho' = \frac{i_{R_2}(s)}{i(s)}, \quad i(s) \text{ étant l'intensité diffusée par le F.M.S.}$$

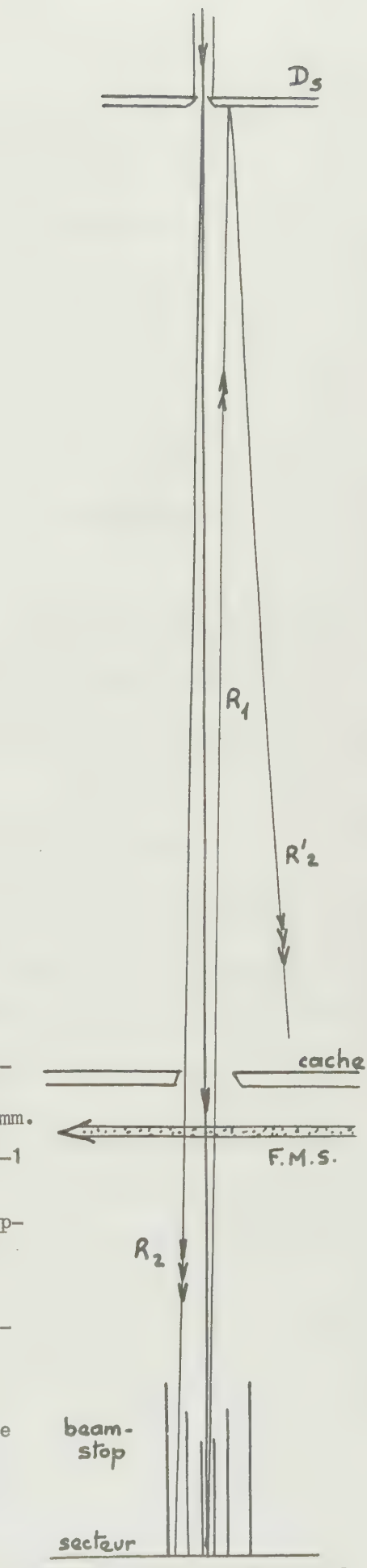
$s \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}^{-1}$	10	20	30	40
$\rho' \%$	4	45	190	500

Ce taux de rétrodiffusion diminue rapidement (en $\frac{1}{L^2}$) quand la distance L , entre D et la plaque photo, augmente.



Les conséquences de la rétrodiffusion par le beam-stop sont donc minimisées si l'on n'utilise que le seul diaphragme de sélection D_S du condenseur, parce qu'il est situé très loin de la plaque photographique.

D'autant plus que, dans ces conditions il va être possible d'éliminer la majeure partie de l'intensité rétrodiffusée par D_S . Il suffit de placer au-dessus de la cible un cache en carbone percé d'un trou de grand diamètre de sorte que le faisceau rétrodiffusé (R_1) par le beam-stop le traverse sans en heurter les bords. Ce cache arrêtera alors les électrons qui, rétrodiffusés par D_S , reviennent vers la plaque photographique (R'_2). Seuls passeront les électrons rétrodiffusés voisins de l'axe (R_2) qui seront récupérés par les cylindres extérieurs du beam-stop. Pour la longueur de chambre la plus courte $L = 100$ mm, le trou du cache est de l'ordre de 8 mm, et le diamètre du cylindre extérieur du beam-stop de 12 mm. La perte d'information aux petits angles $s < 10 \text{ \AA}^{-1}$ qui en résulte est largement compensée par la suppression importante de la diffusion parasite sur le reste du domaine en particulier aux grands angles, $s \sim 40 \text{ \AA}^{-1}$, puisqu'avec la longueur de chambre la plus courte, c'est essentiellement ce domaine de s qu'on cherche à atteindre.



Une solution du même type est adoptée pour la plus grande longueur de chambre $L = 250$ mm , où un compromis entre la diffusion par un diaphragme et la rétrodiffusion ont fait choisir , après diverses photos et mesures sur des électrodes , un cache percé d'un trou de 3 mm , et un diamètre de 5 mm pour le cylindre extérieur du beam-stop .

D. Conclusion

Lorsqu'on utilise un faisceau moléculaire supersonique dans un diffractographe d'électrons , il est nécessaire de réduire considérablement la diffusion parasite étant donné la faiblesse du signal .

Aux grandes valeurs de s , en chambre de 110 mm , c'est essentiellement la rétrodiffusion du beam-stop qu'il faut combattre ; aux petites valeurs de s , en chambre de 250 mm , c'est surtout la diffusion par le gaz résiduel qui prend de l'importance .

Nous citerons deux exemples résumant les résultats obtenus .

En chambre de 110 mm et pour des valeurs de s de l'ordre de $40 \text{ \AA}^{-1}$, la diffusion parasite a été réduite à 1% de la diffusion par un faisceau de cristaux de CO_2 de densité 3.10^{13} molécules/cm³ , obtenu avec une pression d'entrée de 25 bars à la température ordinaire , et avec un diamètre de buse de 0,4 mm .

En chambre de 250 mm et pour des valeurs de l'ordre de 3 à $10 \text{ \AA}^{-1}$ la diffusion parasite est inférieure à 8% de la diffusion par un faisceau de cristaux d'Argon de densité 10^{13} atomes/cm³ obtenu avec une pression d'entrée de 10 bars , une température de buse de 228° K et le même diamètre de buse .

CHAPITRE. III

ETUDE DE LA STRUCTURE DES
MICROCRISTAUX PAR UNE METHODE
AUTOMATIQUE D'ANALYSE DES
DONNEES DE DIFFRACTION

III.1 INTENSITE TOTALE EXPERIMENTALE

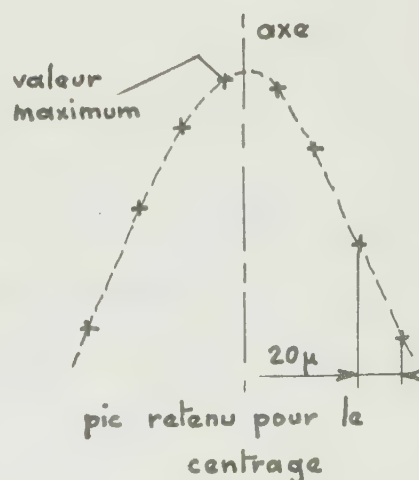
Le traitement des données débute par le relevé de la densité optique des plaques photographiques suivant un diamètre avec un pas très fin $20\ \mu$, à l'aide d'un microdensitomètre qui fournit l'ensemble des valeurs sur bande perforée. Celles-ci sont directement proportionnelles à l'intensité reçue par la plaque, car on prend soin de se placer dans les conditions de linéarité du récepteur photographique.

La première étape est de calculer le centre de l'enregistrement, ce qui s'effectue en tenant compte de la symétrie de révolution du phénomène de diffraction autour du faisceau d'électrons.

Le programme que nous avons mis au point permet d'abord de repérer la position du sommet des pics de diffraction par les points de densité maximum. Les pics affectés de parasites importants dus à des rayures ou différents défauts de l'émulsion ne sont pas retenus.

Une comparaison systématique des distances de ces sommets permet de déterminer les pics correspondants, c'est à dire ceux qui correspondent au même angle θ de diffraction de part et d'autre du centre et, par le fait même, d'obtenir une première valeur approchée de la position de ce centre.

Les valeurs voisines des sommets, qui, vu le pas très fin, doivent être symétriques, sont alors examinées et l'axe du pic au sommet est déterminé par interpolation. Un test sur l'erreur quadratique moyenne liée à la détermination de cet axe, permet d'éliminer des pics dont les sommets insuffisamment symétriques ont un axe mal défini. Une deuxième valeur plus précise de la position du centre est alors four-



nie par l'ensemble des axes des couples de pics correspondants retenus .

Un dernier test sur la dispersion des valeurs de centre donnée par chacun de ces couples correspondants permet d'éliminer un pic éventuellement décalé par un parasite tel un défaut local sur la plaque photographique , et l'on obtient la valeur définitivement retenue pour la position du centre .

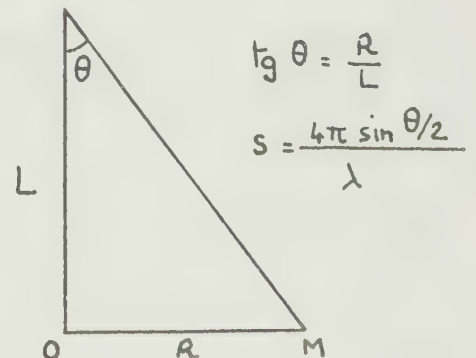


L'erreur quadratique moyenne sur cette position est généralement de 8 à 10 μ , ce qui dans les conditions présentes , entraîne une erreur absolue

$$\Delta s = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} .$$

Il est alors possible d'affecter à chacune des valeurs de densité optique l'abscisse R correspondante et d'effectuer la conversion de la densité D (R) en intensité $I_T(s)$, connaissant la longueur d'onde λ du faisceau d'électron , la longueur de chambre L , la loi $\varphi (R) = K R^3$ d'ouverture du secteur tournant et la correction de planéité de la plaque . On obtient :

$$s^3 I_T(s) = \frac{s^3}{\varphi(R)} \cdot \frac{1}{\cos^3 \theta} \cdot D(R)$$



La plaque photographique ayant été enregistrée selon un diamètre , de part et d'autre du centre , on dispose donc de deux ensembles de valeurs d'intensité totale expérimentale pour chaque plaque .

III.2 INDICAGE DES PICS - CALCUL DE LA MAILLE ELEMENTAIRE

L'indication automatique des pics de diffraction est effectué par une comparaison systématique des positions des pics expérimentaux aux positions théoriques autorisées par la loi de Bragg :

$$\lambda = \frac{2 a \sin \theta/2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Les indices de Miller h,k,l du groupe de symétrie du cristal , sont stockés en mémoire pour un grand nombre de réflexions possibles . Ayant choisi un pic de référence , d'angle de diffraction θ_r , le programme que nous avons conçu compare les rapports expérimentaux des pics de diffraction $\frac{\sin (\theta_i/2)}{\sin (\theta_r/2)}$ à tous les rapports théoriques possibles :

$$\frac{\sqrt{h_p^2 + k_p^2 + l_p^2}}{\sqrt{h_q^2 + k_q^2 + l_q^2}}$$

on a en effet :

$$\frac{\sin \theta_1/2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}} = \frac{\sin \theta_2/2}{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \dots = \frac{\sin \theta_i/2}{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}$$

Pour chaque ensemble h,k,l à priori possible du pic expérimental de référence , la méthode permet d'indiquer un certain nombre de pics expérimentaux , mais pas tous . L'indication exact du pic de référence est alors celui qui permet d'indiquer correctement l'ensemble des pics expérimentaux .

Un certain nombre de tests assurent la bonne marche de cette recherche systématique , en particulier l'un d'eux vérifie que la somme $h^2 + k^2 + l^2$ croît bien comme les diamètres des pics expérimentaux .

Les pics étant indicés , le calcul de la maille "a" s'effectué par la formule de Bragg .

Un test sur les valeurs obtenues pour chaque pic permet d'éliminer celles qui n'entrent pas dans une certaine dispersion fixée par exemple à $3 \cdot 10^{-3}$ en valeur relative .

L'erreur quadratique moyenne sur la maille est en général de l'ordre de 10^{-3} en valeur relative .

La valeur de la maille ainsi obtenue est une valeur approchée car les cristaux étudiés étant petits la loi utilisée n'est qu'approximative . Mais cette valeur est utilisée ultérieurement dans le programme de moindres carrés sur la transformée de Fourier , comme valeur d'essai de la maille .

III.3 FOND CONTINU EXPERIMENTAL

Afin d'extraire de l'intensité expérimentale le terme d'interférence $I_m(s)$ qui fournit les informations sur la structure des micro-cristaux , il est nécessaire de tracer un fond continu représentant la somme de l'intensité atomique élastique et inélastique .

La méthode automatique que nous avons choisie consiste à calculer sur un modèle théorique les abscisses s pour lesquelles l'intensité $I_m^{th}(s)$ s'annule , à les reporter sur l'intensité totale expérimentale et à tracer à travers les points obtenus une courbe I_{Fc}^{exp} qui représente le fond continu.

L'intensité $I_m^{exp}(s)$ est alors égale à $I_m^{exp}(s) = I_T^{exp}(s) - I_{Fc}^{exp}(s)$.

Quant à la diffusion parasite , nous avons exposé précédemment l'effort accompli pour la réduire le plus possible . D'ailleurs le calcul du fond continu qui consiste à faire passer au mieux à travers les zéros d'intensité ,

une courbe lisse I_{Fe}^{exp} , tient compte de cette diffusion parasite et l'élimine en partie, parce qu'elle est lisse et varie peu sur le domaine de s retenu.

Nous avons effectué différents essais théoriques dans lesquels la diffusion parasite expérimentale réelle mesurée sur une photographie est représentée par un polynôme $I_p(S)$. Les valeurs des paramètres de structure du cristal, obtenues par lissage de la distribution radiale, à l'aide des moindres carrés, furent les mêmes à de très faibles différences près, qu'on retrace ou non la diffusion parasite expérimentale effective. Cette méthode de tracé du Fond continu évite toute intervention manuelle toujours longue et fastidieuse, à cause du grand nombre de valeurs enregistrées, bien plus encore que dans les études de structures moléculaires par diffraction électronique, où le tracé "à la main" du fond continu est courant. Le tracé automatique nécessite seulement quelques secondes.

A. Distances interatomiques - Multiplicités

Le calcul de l'intensité théorique utilisée pour le tracé du fond continu nécessite celui de toutes les distances interatomiques, et de leur multiplicité, d'un microcristal de taille donnée.

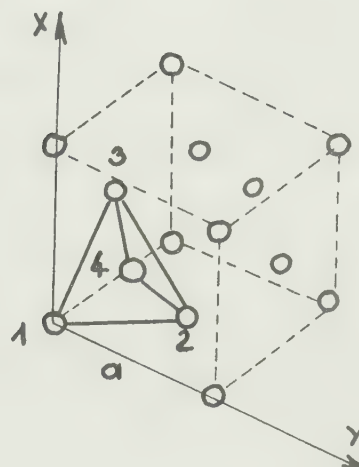
La méthode proposée permet d'effectuer très simplement ce calcul. Elle est exposée dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées, mais elle est générale; nous l'avons par exemple appliquée à un cristal de CO_2 de structure plus compliquée (groupe Th.6).

Dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées, comme celui de l'Argon, la position de l'ensemble des atomes peut être déduite à partir de quatre atomes de base de coordonnées : 000 , $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$.

Les coordonnées d'un atome quelconque du réseau sont donnés par l'un des 4 groupes suivants :

$$\begin{cases} X_1 = J \cdot a \\ Y_1 = J' \cdot a \\ Z_1 = J'' \cdot a \end{cases} \quad \begin{cases} X_2 = J \cdot a \\ Y_2 = J' \cdot a + \frac{a}{2} \\ Z_2 = J'' \cdot a + \frac{a}{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} X_3 = J \cdot a + \frac{a}{2} \\ Y_3 = J' \cdot a \\ Z_3 = J'' \cdot a + \frac{a}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} X_4 = J \cdot a + \frac{a}{2} \\ Y_4 = J' \cdot a + \frac{a}{2} \\ Z_4 = J'' \cdot a \end{cases}$$



où J, J', J'' sont des entiers variant de 0 à $N^* - 1$, N^* étant le nombre d'atomes sur l'arête du réseau cristallin appelée ultérieurement taille du cristal et "a" la maille .

On en déduit que les distances entre deux atomes du réseau peuvent se traduire par deux expressions :

$$(42) \quad R_1 = a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$R_2 = a \sqrt{\left(h + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + l^2} = a \sqrt{h'^2 + k'^2 + l^2}$$

h, k, l sont des entiers allant de 0 à $N^* - 1$.

La multiplicité d'une distance $R(h, k, l)$ peut s'exprimer par un polynôme du 3ème degré en N^* .

$$(43) \quad M_{hkl} = (N^* - h) (N^* - k) (N^* - l) \times K(h, k, l)$$

pour les distances R_1

$$M_{h'k'l} = (N^* - h') (N^* - k') (N^* - l) \times K(h', k', l)$$

pour les distances R_2

En effet on a montré précédemment (cf 22) que la multiplicité de la distance $R(h,k,l)$ orientée suivant le vecteur $\vec{R}(h,k,l) = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ s'exprimait par le polynôme $(N^* - h)(N^* - K)(N^* - l)$. Pour obtenir la multiplicité de la distance $R(h,k,l)$ quelle que soit son orientation, on fait intervenir les opérations de symétrie du groupe $(m\ 3\ m)$ par les coefficients $K(h,k,l)$. {49}

$h\ k\ l$	$K(h\ k\ l)$	$K(h'k'l')$
h00	12	-
hh0	24	24
hhh	16	-
hk0	48	48
hhl	48	48
hkl	96	96

Si des triplets hkl différents donnent la même valeur de distance interatomique, la multiplicité de cette distance est la somme d'autant de polynômes qu'il a de tels triplets hkl .

Le calcul est rapide : il faut moins de 10 secondes avec UNIVAC 1108 pour trouver, dans le cas d'un cristal C.F.C. de taille $N = 7$, les 278 expressions des polynômes donnant les multiplicités des 160 distances interatomiques différentes, parmi les 940 506 distances que compte ce cristal, composé de 1372 atomes.

B. Tracé automatique du fond continu

Les abscisses s des zéros de la courbe d'intensité $I_m(s)$ théorique , calculée avec un pas $s = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ à partir de l'expression * .

$$(44) \quad I_m^{th}(s) = \sum_{i=1}^{n_d} M_i f_i^2 \frac{\sin sr_i}{sr_i} e^{-l_i^2 s^2/2}$$

sont obtenues automatiquement par interpolation et reportées sur la courbe d'intensité totale expérimentale $s^3 I_T^{exp}$. On dispose ainsi d'un ensemble de points (figure ci-contre).

La méthode de tracé automatique consiste à chercher un polynôme $s^3 I_{Fc}(s)$ représentant la courbe lisse qui passe au mieux à travers ces points et représente le fond continu .

Pour calculer ce polynôme selon le critère des moindres carrés , le programme utilise un ensemble de polynômes orthogonaux .



Les coefficients de ces polynômes

et les paramètres d'orthogonalité fournissent les coefficients a_n du polynôme $s^3 I_{Fc}(s) = \sum_n a_n s^{n-1}$.

* Nota.

Dans le cas de cristaux monoatomiques le terme $f_i^2(s) = (Z_i - F_i)^2/s^4$ est le même pour toutes les distances ; on ne le fait donc pas intervenir dans l'expression (44) de $I_m^{th}(s)$, mais l'on divise l'intensité totale expérimentale $I_m^{exp}(s)$ par $(Z_i - F_i)^2$.

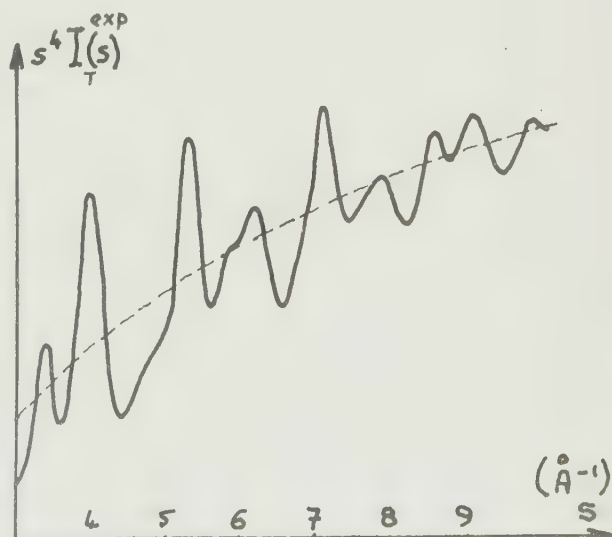
Ce programme fait partie de la bibliothèque UNIVAC d'Orsay . Le degré du polynôme a été choisi de telle sorte que sur un exemple théorique le fond continu I_{Fc}^{th} tracé par cette méthode représente à mieux que 5‰ le fond continu exact $\sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{S_i}{s^4}$. Il faut pour celà 10 coefficients a_n et l'on a :

$$s^4 I_{Fc} = \sum_{n=1}^{10} a_n s^n$$

De par son calcul , ce fond continu dépend du modèle théorique choisi. On devra donc le corriger . Pour avoir un premier modèle , on utilise une valeur d'essai raisonnable de la taille N^* du cristal et l'on en déduit les n_d distances interatomiques différentes ; on calcule alors leurs multiplisités M_i , puis leurs valeurs r_i à l'aide de la maille "a" obtenue précédemment dans le sous-programme correspondant . Il ne reste qu'à choisir des valeurs d'essai pour les amplitudes de vibration . On peut ainsi calculer l'intensité théorique $I_m(s)$ diffusée par ce modèle et en déduire le fond continu expérimental .

Ultérieurement on recalcule le fond continu à partir des paramètres de structure obtenus lors du lissage de la distribution radiale .

La courbe $s^4 I_{Fc}^{th}$ est monotone et ne présente aucune oscillation . La présence d'oscillations dans le tracé d'un fond continu expérimental $s^4 I_{Fc}^{exp}$ peut avoir deux origines . Il peut s'agir de trop mauvaises valeurs d'essai des paramètres, valeur de la maille en particulier, mais ce défaut sera corrigé lors des recyclages du fond continu .



Il peut s'agir encore de parasites locaux importants , rayures , trous dans la gélatine , qui entraînent alors la divergence du lissage de la distribution radiale .

III.4 LISSAGE PAR MOINDRES CARRÉS

L'étude de la structure des microcristaux est effectuée non sur l'intensité expérimentale $I_m(s)$ mais sur la distribution radiale fournie par sa transformée de Fourier . Cette méthode nous a permis de réduire considérablement le nombre de paramètres libres à faire intervenir , donc de gagner un temps de calcul important .

La distribution radiale expérimentale $F^{\text{exp}}(r)$ calculée à partir de l'intensité expérimentale $I_m^{\text{exp}}(s)$ est lissée à l'aide des moindres carrés , par la distribution radiale théorique $F^{\text{th}}(r)$ calculée à partir de l'intensité théorique $I_m^{\text{th}}(s)$ exprimée en fonction des différents paramètres ; ceux-ci comprennent les distances interatomiques r_i , les amplitudes de vibration l_i et la taille du cristal N^* qui intervient dans les multiplicités M_i des distances .

On a donc à calculer^{*}, d'après (40) et (38)

$$F^{\text{exp}}(r) = \sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^5 I_m^{\text{exp}}(s) \sin sr \, \delta s$$

$$F^{\text{th}}(r) = \sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^5 \sum_{i=1}^{n_d} M_i f_i^2 \frac{\sin sr_i}{sr_i} e^{-l_i s^2/2} \sin sr \, \delta s$$

* Nota : Voir note page 61

Comme on l'a vu précédemment la contribution à $F(r)$ d'un couple de paramètres r_i, l_i n'est significative que sur un domaine relativement restreint de r . Ayant donc choisi un domaine de r compris entre $r_{\min}$ et $r_{\max}$, on sait que les contributions essentielles à $F(r)$ vont provenir des couples r_i, l_i dont les distances r_i sont comprises entre $r_{\min}$ et $r_{\max}$. Ce sont donc ces couples que l'on choisit comme paramètres libres. Par contre les couples r_i, l_i extérieurs au domaine de r envisagé n'ont sur celui-ci qu'une contribution faible dans $F(r)$, donc interviennent peu dans le lissage. On tiendra compte cependant de leurs contributions mais en fixant ces couples extérieurs r_i, l_i à des valeurs raisonnables.

Il sera enfin nécessaire de fixer encore certains paramètres "intérieurs" r_i ou l_i qui ont peine à converger si les multiplicités correspondantes M_i sont trop faibles.

On cherche donc à représenter la distribution radiale expérimentale comprenant M points F_j^{exp} , par la distribution radiale théorique F_j^{th} fonction non linéaire de m paramètres libres x_i . Utilisant des valeurs d'essai approximatives x_i^0 de ces paramètres, on écrit au 1er ordre :

$$F_j^{\text{th}} = F_j^{\text{th}}(x_1^0, x_2^0, \dots, x_m^0) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial F_j^{\text{th}}}{\partial x_i} \Delta x_i \quad j = 1, M$$

ou en notation matricielle : $F^{\text{th}} = F_0^{\text{th}} + A X$.

portons : $U_j = F_j^{\text{th}} - F_j^{\text{exp}}$,

il vient $F^{\text{exp}} + U = F_0^{\text{th}} + A X$

$$U = F_0^{\text{th}} - F^{\text{exp}} + A X = K + A X$$

Si l'on désigne par U' la matrice transposée de U et P la matrice poids, le critère des moindres carrés est que $U' P U$ soit minimum.

$$\frac{\partial}{\partial X} (U' P U) = A' P U = 0$$

il vient donc : $A' P K = A' P A X = B X$

d'où les accroissements des paramètres : $X = B^{-1} A' P A$

L'erreur standard sur chaque paramètre x_i a pour expression :

$$(45) \quad \sigma_{Mc}(x_i) = \sqrt{\frac{(B^{-1})_{ii} (U' P U)}{M - m}}$$

Si l'on ne tient pas compte des corrélations entre les erreurs la matrice P n'a que des termes diagonaux .

Le programme de lissage que nous avons établi effectue après chaque cycle de moindres carrés la comparaison des valeurs de sortie obtenues pour les paramètres à leurs valeurs d'entrée . Si elles s'en écartent de plus d'un certain pourcentage , un débranchement permet de recycler le fond continu avec les nouvelles valeurs des paramètres avant d'entamer un nouveau cycle de moindres carrés .

Le lissage a lieu en plusieurs étapes .

A tout moment la taille N^* du cristal et la normalisation $K = \frac{F^{th}(r)}{F^{exp}(r)}$ sont des paramètres libres .

Durant les trois premiers cycles de moindres carrés les distances interatomiques sont dépendantes , étant calculées en fonction du paramètre maille sous l'hypothèse d'un cristal C.F.C. parfait . Ceci fournit une première approche du modèle cristallin - distances et vibrations - et permet en particulier le calcul des distances qui , situées hors du domaine de r considéré , ne sont pas lissées , mais apportent une contribution à $F(r)$ et sont nécessaires pour le calcul du fond continu .

Durant , les trois cycles suivants , le paramètre maille est supprimé et les distances interatomiques sont rendues indépendantes . Ceci permet de mettre en évidence des écarts éventuels entre le modèle réel et celui d'un cristal parfait . On peut en effet s'attendre à de tels écarts vu la faible dimension des cristaux étudiés , qui est au maximum de 4 atomes par arête du cristal .

Durant les quatre derniers cycles , les distances , ayant convergé , sont alors toutes fixées et l'on affine le lissage en laissant libres encore les amplitudes de vibration . Différents essais commentés au paragraphe suivant ont montré qu'il était souhaitable , pour faciliter la convergence , vu les erreurs dont est entâchée la courbe d'intensité expérimentale , de fixer les amplitudes de vibration lorsque les distances sont libres et indépendantes (2ème étape) , alors que cela n'est pas nécessaire lorsqu'elles sont dépendantes de la maille (1ère étape) .

Le programme mis au point permet de modifier le nombre de cycles dans chacune de ces étapes en fonction de la rapidité de convergence des paramètres ou d'effectuer seulement telle ou telle de ces étapes . Dans les conditions précisées plus loin, où l'on utilise 140 valeurs d'intensité et 55 points dans la distribution radiale, chaque cycle de moindres carrés est effectué en dix secondes environ par Univac 1108 .

L'ensemble du programme depuis le centrage de l'enregistrement jusqu'à l'obtention des paramètres de structure dure environ trois minutes et demi .

CHAPITRE IV

DISCUSSION SUR LA METHODE

D'ANALYSE

Le but de cette discussion est de montrer quelles précautions nous avons été amenés à prendre pour fournir des informations sur la structure des microcristaux par le lissage de la Distribution Radiale , calculée à partir de l'intensité diffusée qui se répartit sur un domaine restreint de s .

L'ensemble des programmes a été testé avec des modèles théoriques : l'intensité expérimentale est remplacée par une intensité théorique correspondant à un modèle connu .

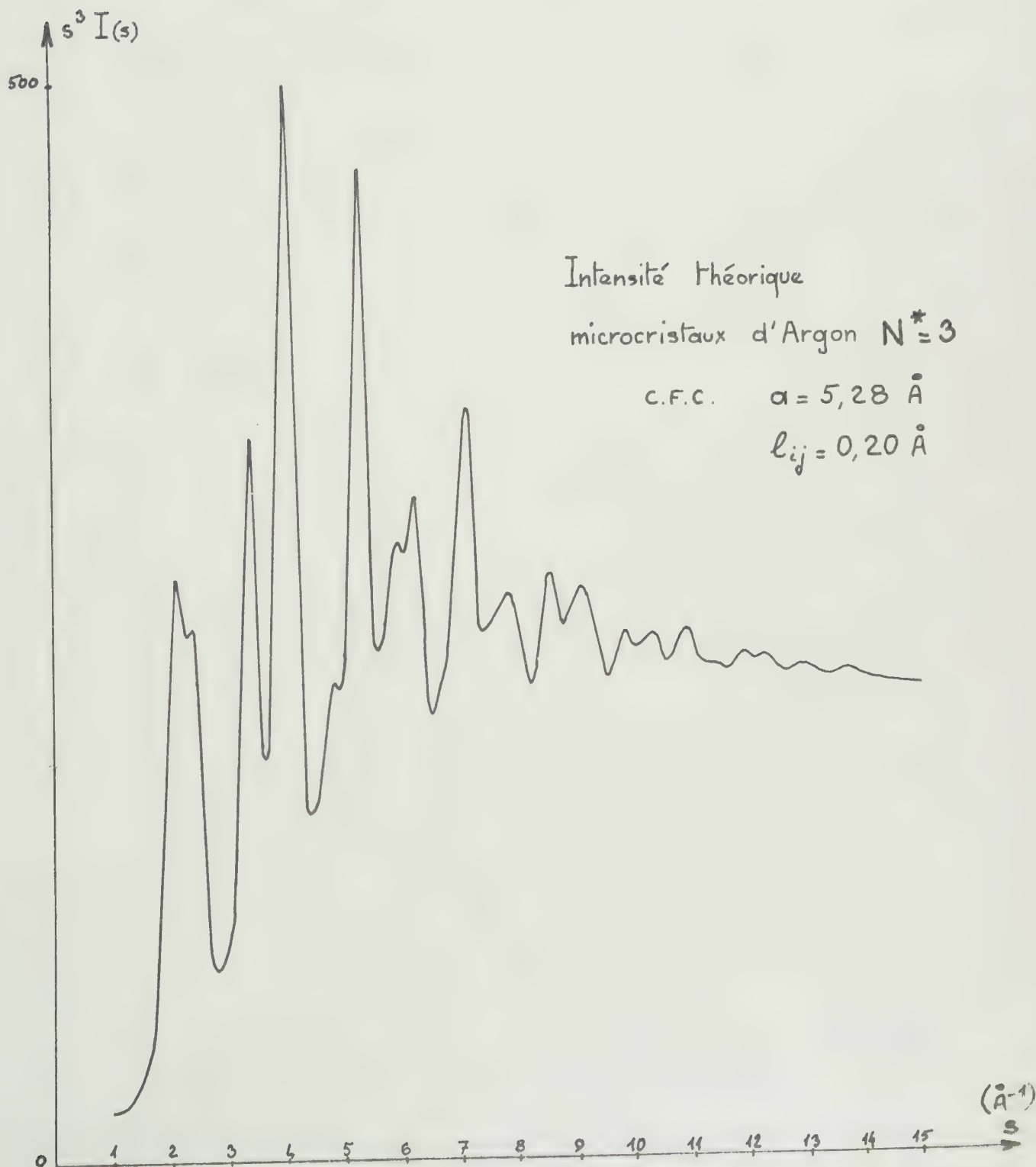
La précision de cette "intensité expérimentale" , c'est à dire le nombre de chiffres significatifs est évidemment décisive quant à la puissance de la méthode .

Ayant vérifié par un premier test que le lissage de la distribution radiale calculée à partir d'une intensité $I_{m\infty}(s)$ ayant la précision maximum offerte par l'ordinateur , fournissait bien les valeurs vraies des paramètres , nous avons étudié l'influence sur les valeurs de convergence du tracé du fond continu sur une courbe d'intensité totale $I_{T\infty}(s)$ de précision maximum (tableau 1) .

Pour tenter d'exposer les difficultés qui se présentent dues aux erreurs dont est entachée l'intensité expérimentale et choisir une méthode d'analyse convenable , nous avons ensuite utilisé une courbe d'intensité théorique I_{T3} , ayant une précision égale à celle fournie par le microdensitomètre numérique , c'est à dire au maximum trois chiffres significatifs . Dans cette étude (tableau 2) il est apparu souhaitable de ne pas laisser libres simultanément les paramètres de distances et de vibrations (tableau 3) lors du lissage de la distribution radiale . Enfin l'influence des paramètres fixés a été examinée .

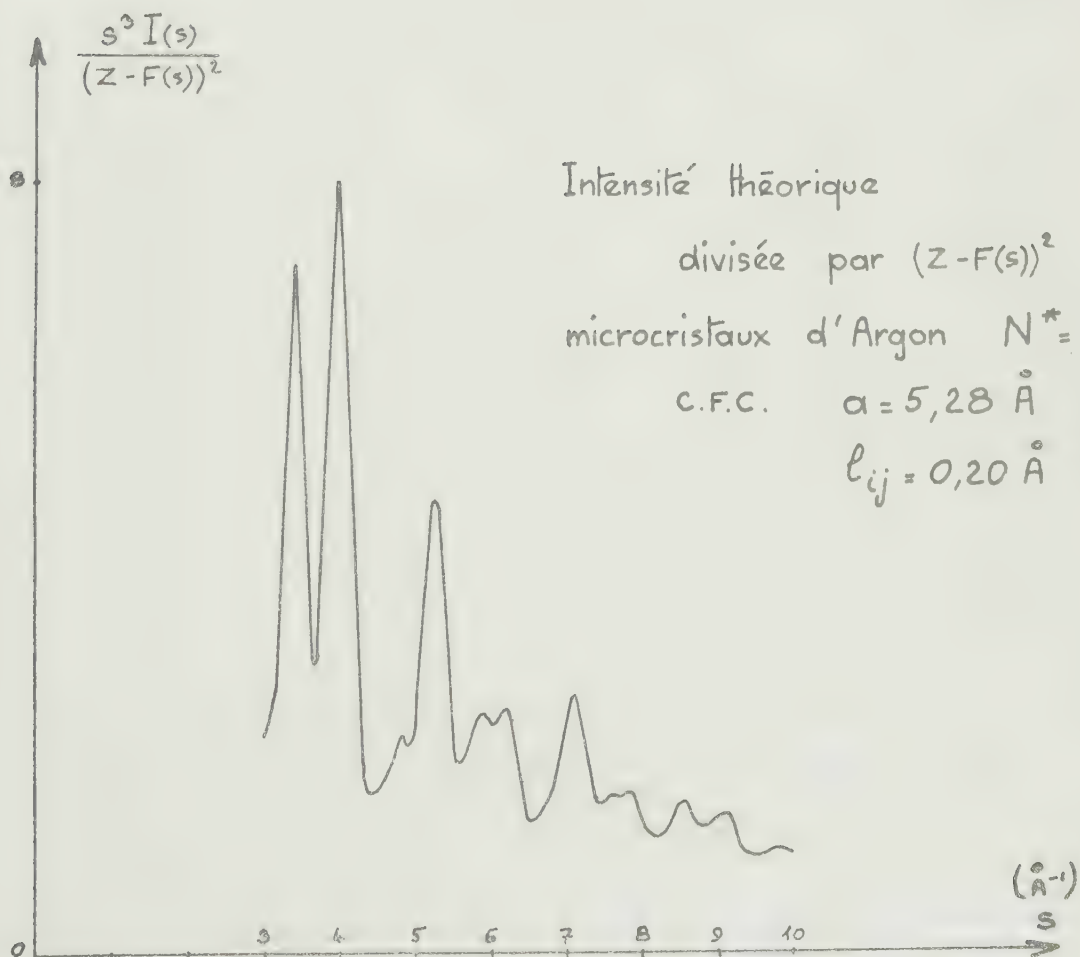
IV.1 COURBE D'INTENSITE THEORIQUE

La courbe d'intensité diffusée par des microcristaux moléculaires d'Argon (figure) montre que l'essentiel des informations concernant la structure se répartit sur un petit domaine de s .



Différents essais théoriques de lissage de $F(r)$ ont montré qu'il est possible de négliger les parties extrêmes de ce domaine, sans changer les valeurs de convergence. Dans le cas d'une véritable courbe expérimentale ceci autorise donc à éliminer les parties les plus perturbées de la courbe d'intensité : pour $s < 3 \text{ \AA}^{-1}$ où la petite ouverture du secteur tournant est source d'imprécision et les facteurs de diffusion sont mal connus ; pour $s > 10 \text{ \AA}^{-1}$ où l'intensité enregistrée est très faible, donc plus imprécise relativement.

Par ailleurs l'amortissement artificiel apporté par la division de l'intensité expérimentale par $(Z - F(s))^2$, (Nota p.61) minimise aussi l'influence de la région des "grands s " où le rapport signal sur bruit est le plus important.



IV.2 LISSAGE DE F(r) DANS LE CAS D'UNE INTENSITE DE GRANDE PRECISION

Dans le cas d'une intensité totale $I_{T\infty}$ de grande précision le lissage de la distribution radiale fournit les résultats présentés au tableau 1 .

VIBRATIONS en Å	TAILLE	DISTANCES en Å			
Valeurs d'essai : 0,1800	Valeurs d'essai 4	Valeur d'essai de la maille ;..... 5,26			
Valeurs vraies : 0,2000	Valeur vraie 3	Valeur vraie de la maille ;;..... 5,28			
Valeurs de convergence	Valeur de convergence 3.000	Valeurs de convergence	Valeurs vraies	n°	
MULTIPLICITES					
0,2000	450	3.7335	3.7335	1	
0,2000	216	5.2800	5.2800	2	
0,2000	600	6.4666	6.4667	3	
0,2000	288	7.4671	7.4671	4	
0,2000	540	8.3484	8.3485	5	
0,2002	128	9.1453	9.1453	6	
0,2000	720	9.8780	9.8780	7	
0,2000	462	11.2007	11.2006	8	
0,1998	288	11.8067	11.8065	10	
0,1995	216	12.3826	12.3828	11	
0,1996	192	12.9327	12.9334	12	
0,2000	540	12.4613	13.4615	13	
$3.10 \leq s \leq 10 \text{ Å}^{-1} \quad \delta s = 0,05 \text{ Å}^{-1}$					
$3.05 \leq r \leq 14,05 \text{ Å} \quad \delta r = 0,20 \text{ Å}$					
TABLEAU 1		PRECISION MAXIMUM SUR L'INTENSITE TOTALE			

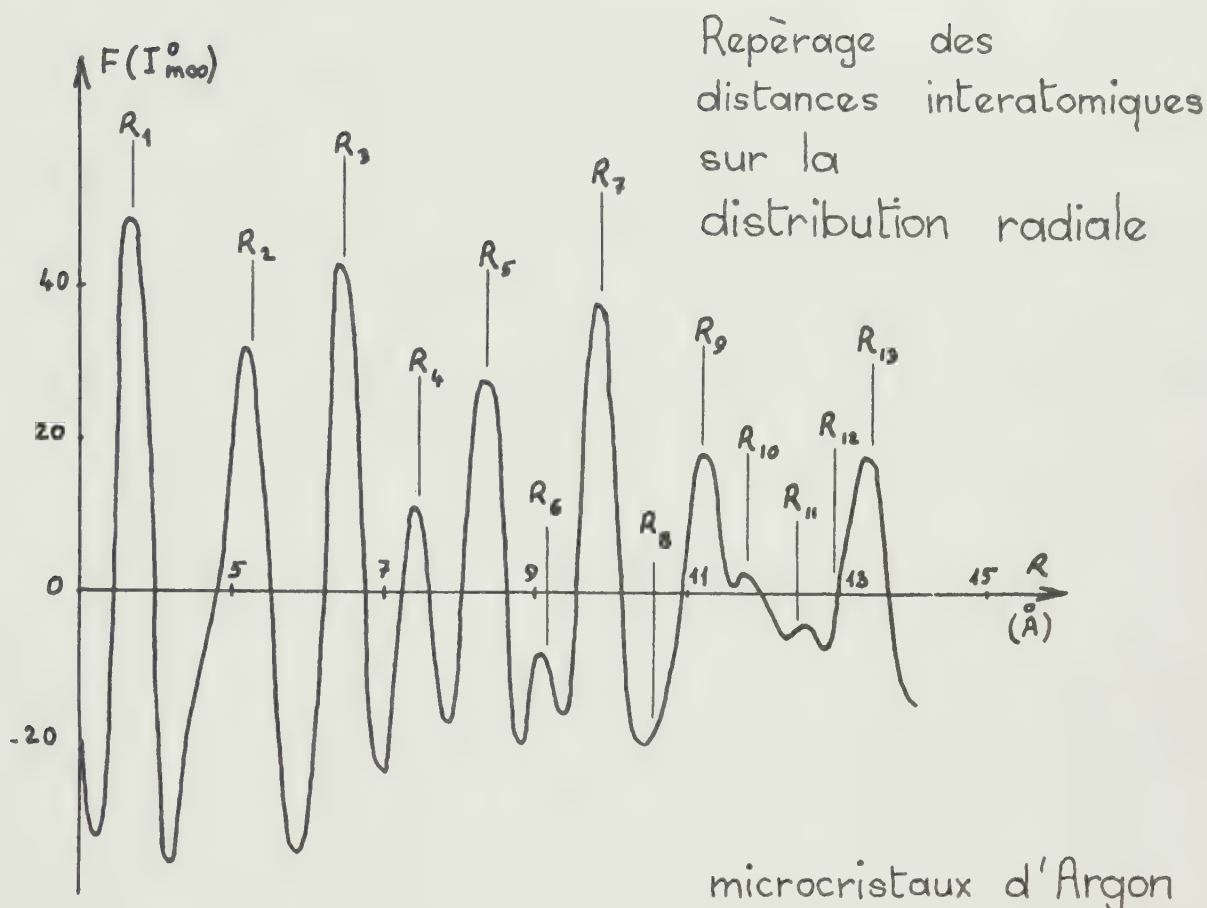
Les très légères différences qu'on observe sur certaines distances ou amplitudes de vibrations ne peuvent être dues aux erreurs de la courbe d'intensité totale qui est très précise ; elles traduisent la précision du tracé du fond

En effet , si l'on s'affranchit du tracé de ce fond , en ne partant pas d'une intensité totale , mais d'une intensité $I_m(s)$ théorique très précise , ces différences disparaissent complètement .

Il faut noter cependant que la méthode de tracé du fond continu à l'aide d'un polynôme et en référence à un modèle théorique minimise les corrélations entre les erreurs par rapports à un tracé à la main . (70)

Les différences apparaissent sur les couples distance - vibration dont les contributions sont les plus faibles dans $F(r)$ en particulier à cause de leur multiplicité . Le couple distance-vibration correspondant à $R_8 = 10,56 \text{ \AA}$ a été fixé , car sa multiplicité est très faible , il diverge d'ailleurs dans le cas expérimental .

La courbe suivante , qui représente la Distribution Radiale $F(r)$, montre bien l'importance relative des maxima correspondant aux différentes distances . Les pics 8 , 11 et 12 ne sont pratiquement pas résolus . La contribution de ces distances est noyée dans celle des distances voisines . Ceci à peu de conséquence dans ce cas théorique de grande précision , mais il est clair que si la précision de $I_m(s)$ est moins bonne , ces contributions les plus faibles seront d'autant plus affectées , ce qui rendra difficile la convergence des paramètres correspondants .



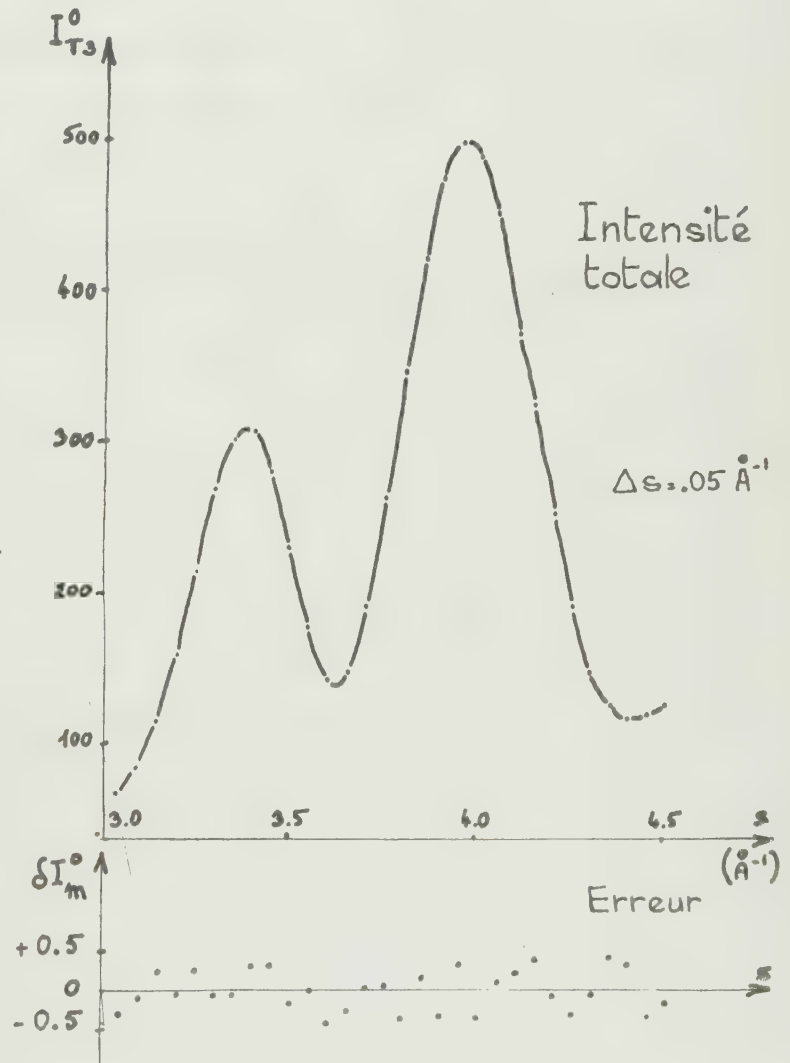
La courbe précédente, présente d'importantes parties négatives essentiellement dues à la coupure $\left[50 \right]$ aux petits angles sur la courbe d'intensité, qui est prise à partir de $s_{\min} = 3 \text{ \AA}^{-1}$ et non zéro. Dans le lissage de F^{exp} par F^{th} on prend soin évidemment de choisir les mêmes coupures $s_{\min}$ et $s_{\max}$ pour I_m^{exp} et I_m^{th} .

IV.3 LISSAGE DE $F(r)$ DANS LE CAS D'UNE INTENSITE TOTALE DE PRECISION MOYENNE

La précision de trois chiffres au maximum sur l'intensité totale est obtenue de la manière suivante . On choisit d'abord une échelle qui corresponde aux valeurs d'intensité expérimentale enregistrée par le Microdensitomètre . Pour cela on normalise l'intensité théorique* calculée avec le maximum de précision de façon que sa valeur maximum soit de l'ordre de 500 . On transforme ensuite cette série de valeurs en une série de nombre entiers correctement arrondis .

La perte d'information qui en résulte se traduit par une distribution de valeurs comprises entre + et -0,5 . Ce sont les différences entre l'intensité de précision maximum I_{T00}^0 et l'intensité I_{T3}^0 de précision égale à 3 chiffres au plus .

Cette distribution est à peu près aléatoire .



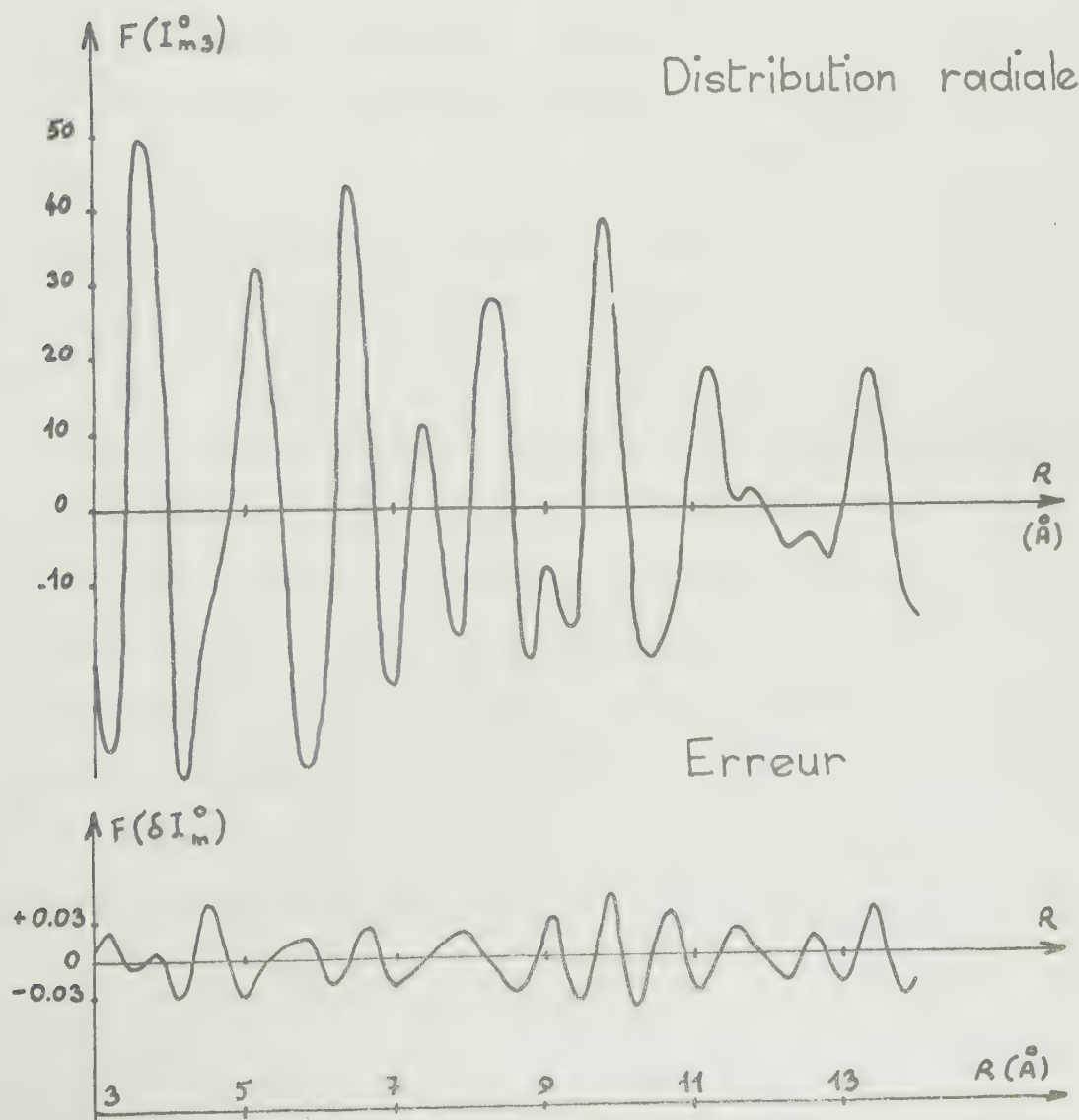
* Nota . On utilise l'intensité totale théorique sous la forme $s^3 I_T(s)$ notée I_T^0 , car il est nécessaire de simuler le rôle du secteur tournant qui multiplie I^{exp} par R^3 .

A. Les erreurs introduites dans $F(r)$.

Considérons la distribution radiale $F(\delta I_m^0)$ fournie par la transformée de Fourier sur un domaine limité de s , de la différence aléatoire

$$\delta I_m^0 = I_{m3}^0 - I_{m00}^0 : F(\delta I_m^0) = \sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^2 \delta I_m^0 \sin sr \delta s$$

Elle représente l'erreur dont est entachée $F(I_{m3}^0)$, puisque $F(I_{m3}^0) = F(I_{m00}^0) + F(\delta I_m^0)$. Du fait du domaine limité en s , elle n'a pas du tout le caractère d'une distribution aléatoire , mais présente comme le montre la figure suivante , des oscillations dont la "période " dépend essentiellement de $s_{\max}$. L'oscillation maximum a une amplitude de l'ordre de 1‰ du maximum de $F(I_{m3}^0)$; la "longueur" des oscillations est de $0,4 \text{ \AA}$.



" Pas de r "

Si l'on choisit un pas de r très petit , les erreurs sur $F(I_{m3}^0)$, représentées par $F(\delta I_m^0)$, sont corrélées et non réparties statistiquement de part et d'autre de la courbe exacte . Elles entraînent des décalages systématiques des valeurs de convergence des paramètres , dont l'erreur standard σ_{Mc} ne peut rendre compte , puisqu'elle est calculée avec l'hypothèse d'une distribution aléatoire des erreurs .(65) .

La diminution de σ_{Mc} que l'on observe quand le "pas de r" diminue , résulte simplement de l'augmentation du nombre de points lissés . Elle ne correspond pas à une meilleure estimation des erreurs , puisqu'au contraire les corrélations , dont elle ne tient pas compte , ont augmenté . On constate d'ailleurs que les valeurs de convergence , des paramètres ne sont pas meilleures . Elles restent inchangées , avec les mêmes décalages systématiques .

On réduit les corrélations entre les erreurs en augmentant le pas de r ; mais on ne peut pas prendre un pas de r trop grand , sinon la méthode de lissage échoue , car le nombre de points devient trop petit par rapport au nombre de paramètres .

On est précisément dans ce cas dans les différents essais de lissage de $F(I_{m3}^0)$ qui ont été effectués . Le pas de r étant égal à 0,05 - 0,1 - 0,2 Å les valeurs de convergence des paramètres ne changent pratiquement pas ; les corrélations entre les erreurs sont importantes , le pas de r étant inférieur à la "longueur" des oscillations de $F(\delta I_m^0)$. Si l'on augmente encore le pas de r , on obtient la divergence avant d'avoir atteint la valeur de Δr , qui rendrait faibles les corrélations , donc valable le calcul de l'erreur standard ; la divergence apparaît pour $\Delta r \geq 0,3 \text{ Å}$.

" Domaine de s "

Puisqu'il était impossible d'augmenter suffisamment le pas de r , nous avons alors tenté de diminuer la " longueur " des oscillations de $F(\delta I_m^0)$. On y parviendrait en utilisant des valeurs d'intensité sur un plus grand domaine de s .

Mais dans le cas d'un microcristal monoatomique comme l'Argon, l'intensité $I_m(s)$ diffusée devient rapidement imprécise au delà de $s \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$, parce qu'elle devient très faible. L'amélioration sur la "longueur" des oscillations est donc compromise par l'augmentation relative de la perturbation $F(\delta I_m^0)$ alors que $F(I_m^0)$ ne change pratiquement pas.

" Pas de s "

Il faut encore noter qu'il est possible de réduire l'amplitude de la perturbation $F(\delta I_m^0)$ en diminuant le pas de s sur la courbe d'intensité, mais le gain est assez faible ; après différents essais théoriques, nous avons donc retenu la valeur de $0,05 \text{ \AA}^0$ pour le pas de s . Cette valeur permet de disposer d'un nombre de points suffisants sur la courbe d'intensité, sans entraîner à des calculs trop longs.

" Conclusion "

La transformation de Fourier sur un domaine limité de s d'une intensité entachée d'erreurs aléatoires introduit une perturbation sur la distribution radiale $F(r)$. Le caractère de cette perturbation est tel qu'il entraîne des corrélations entre les erreurs existant sur les différents points de $F(r)$ calculés pour un pas Δr donné.

Dans les conditions du lissage on ne peut pas atteindre un pas Δr suffisamment grand pour rendre faibles ces corrélations , car une telle valeur du pas rendrait le nombre de points lissés insuffisant devant le nombre de paramètres libres et conduirait à la divergence .

Aussi avons-nous choisi le pas de r le plus grand possible , $\Delta r = 0,2 \text{ \AA}$, compatible avec la convergence , essentiellement pour réduire le temps de calcul .

Les erreurs standards σ_{Mc} sur les paramètres , calculées sans correction de cet effet de corrélation , ne peuvent donc donner qu'une indication sur la qualité du lissage de la distribution radiale , sans pouvoir fournir une estimation correcte des erreurs .

Enfin les valeurs de convergence des paramètres sont décalées . Nous allons développer ce point dans le paragraphe suivant .

B. LES DECALAGES OBSERVES SUR LES VALEURS DE CONVERGENCE DES PARAMETRES

Le tableau suivant montre les décalages qui affectent les valeurs de convergence des paramètres lors du lissage par Moindres Carrés de la distribution radiale calculée à partir d'une intensité de précision moyenne - 3 chiffres au plus , telle qu'on l'a définie précédemment .

Différents essais ont été effectués et l'on présente ici ceux qui paraissent les plus significatifs .

		D I S T A N C E S E N Å ^o			
		Valeur d'essai de la Maille : 5,30		Valeur vraie de la maille : 5,28	
		Valeurs de convergence			
N ^o		A	B	C	Valeurs vraies
1	450	3.7336	3.7335	3.7335	3.7335
2	216	5.2808	5.2802	5.2802	5.2800
3	600	6.4668	6.4668	6.4668	6.4667
4	288	7.4671	7.4676	7.4676	7.4671
5	540	8.3482	8.3480	8.3480	8.3485
6	128	9.1504	9.1462	9.1456	9.1453
7	720	9.8774	9.8781	9.8781	9.8780
8	108	Fixée	Fixée	Fixée	Fixée
9	462	11.2031	11.2007	11.2006	11.2006
10	288	11.7994	11.8063	11.8062	11.8065
11	216	12.3451	12.3817	12.3823	12.3828
12	192	12.8783	12.9309	12.9319	12.9334
13	540	13.4521	13.4608	13.4611	13.4615

		V I B R A T I O N S E N Å ^o			
		Valeurs d'essai : 0,1800		Valeurs vraies: 0,2000	
		Valeurs de convergence			
N ^o		A	B	C	
1	450	0,1997	0,1997	0,1997	
2	216	0,2001	0,1997	0,1997	
3	600	0,2003	0,1997	0,1996	
4	288	0,1991	0,1997	0,1998	
5	540	0,2015	0,1999	0,1998	
6	128	0,1953	Fixée	Fixée	
7	720	0,1999	0,1993	0,1994	
8	108	Fixée	Fixée	Fixée	
9	462	0,1994	0,2004	0,2005	
10	288	0,1889	0,1996	0,2000	
11	216	0,1871	Fixée	0,2006	
12	192	0,1987	Fixée	0,2009	
13	540	0,2050	0,1997	0,1999	

Taille	3,024	3,003	3,004
--------	-------	-------	-------

<u>TABLEAU 2</u>	PRECISION DE 3 CHIFFRES AU PLUS SUR L'INTENSITE
------------------	---

Dans les cas A et B , on laisse libres simultanément les paramètres de distances et d'amplitudes de vibration , dans le cas C on les laisse libres alternativement .

Si l'on compare l'exemple A du tableau 2 à l'exemple du tableau 1 , on mesure ce que la perte d'information sur l'intensité relevée sur un domaine limité de s entraîne comme décalages des paramètres lors du lissage de $F(r)$. Ces décalages par rapport aux valeurs vraies que, l'on a indiquées, sont très faibles sur les cinq premières distances , mais deviennent notables sur les autres , en particulier sur les distances 11 et 12 ; quant aux amplitudes de vibration ce sont les vibrations 10 et 11 qui sont très affectées et à un moindre degré les vibrations 6 et 13 .

Fixant alors , dans l'exemple B , les amplitudes de vibration correspondant aux distances de plus faibles multiplicités 6 , 11 et 12 , en plus de 8 qui l'était déjà dans l'exemple A , on constate une nette diminution des décalages sur les valeurs de convergence des paramètres , en particulier sur les distances 6 , 11 et 12 dont les amplitudes de vibration sont fixées . L'amélioration est nette aussi sur les amplitudes de vibration de 6 , 13 et surtout 10 , qui sont voisines des amplitudes de vibration fixées . Il faut cependant bien remarquer que si la situation s'améliore , c'est que les amplitudes de vibration sont fixées à leurs valeurs exactes .

Or la détermination de ces valeurs par approches successives dans un cas expérimental où elles sont inconnues , n'est possible , que si le nombre de vibrations fixées n'est pas trop grand .

L'exemple C détaillé dans le paragraphe suivant montre alors la méthode retenue en définitive .

C. MINIMISATION DES DECALAGES

On laisse libre le plus grand nombre possible de distances et de vibrations, mais non de façon simultanée . Durant les 3 premiers cycles de M.C. , étape 1 , les distances sont liées à la maille , paramètre libre , dans l'hypothèse d'un cristal parfait de structure C.F.C. , les amplitudes de vibrations étant elles-mêmes des paramètres libres . On obtient ainsi un premier modèle . Du fait de la dépendance mutuelle des distances , qui minimisent l'influence des corrélations locales sur $F(r)$, les distances , mais aussi les amplitudes de vibrations , convergent à des valeurs plus proches des valeurs vraies que dans l'exemple A . On fixe alors les amplitudes de vibrations aux valeurs ainsi déterminées , et on rend libres et indépendants les paramètres de distances . La convergence des distances lors de cette nouvelle étape de 3 cycles de M.C., étape 2 , est très rapide dans ce cas théorique , les amplitudes de vibrations ayant pratiquement atteint leurs valeurs vraies ; elle est un peu plus lente dans un cas expérimental comme on le verra ultérieurement . Cette étape permet de mettre en évidence d'éventuels écarts à une structure parfaite C.F.C..

On fixe enfin les distances aux valeurs trouvées et on libère les amplitudes de vibrations durant les 4 derniers cycles de M.C. , étape 3 , pour affiner leur détermination .

La distance 8 de multiplicité très faible , ainsi que toutes les distances "extérieures" , supérieures à la distance 13 , il y en a treize pour une taille $N^* = 3$, sont fixées aux valeurs calculées d'après la valeur de convergence de la maille dans l'étape 1 , avec l'hypothèse d'une structure C.F.C. parfaite .

Les vibrations 6 et 8 ainsi que toutes celles qui correspondent aux distances extérieures sont fixées . Comme dans les exemples précédents ces vibrations ont été fixées à leur valeur vraie . On commentera ce choix ultérieurement .

Le tableau 3 présente les résultats des trois étapes de lissage de F (r) .

N°	E T A P E 1		E T A P E 2	E T A P E 3
	Vibrations libres	Distances liées à la maille	Distances libres (vibrations fixées)	Vibrations libres (distances fixées)
1	0,1997	3,7335	3,7335	0,1997
2	0,1997	5,2800	5,2802	0,1997
3	0,1997	6,4667	6,4668	0,1996
4	0,1999	7,4671	7,4676	0,1998
5	0,1998	8,3485	8,3480	0,1998
6	Fixée	9,1453	9,1456	Fixée
7	0,1995	9,8780	9,8781	0,1994
8	Fixée	10,5601	Fixée	Fixée
9	0,2006	11,2006	11,2006	0,2005
10	0,2003	11,8065	11,8062	0,2000
11	0,2011	12,3828	12,3823	0,2006
12	0,2013	12,9334	12,9319	0,2009
13	0,2000	13,4615	13,4611	0,1999
TAILLE		3,004	3,004	3,004
TABLEAU 3		PRECISION DE 3 CHIFFRES AU PLUS SUR L'INTENSITE		
Exemple C		LIBERATION ALTERNATIVE DES PARAMETRES .		

Le résultat final obtenu pour les distances à la fin de l'étape 2 est extrêmement proche du résultat vrai qui figure au tableau 2 ; le décalage maximum est de 1,5 millièmes d'Å sur la distance 12 et tous les autres décalages sont inférieurs à 5 dix millièmes d'Å .

Quant aux amplitudes de vibration dont les valeurs finales sont données à la fin de l'étape 3 , on constate que les décalages par rapport à la valeur vraie 0,20 Å sont aussi très faibles , le décalage moyen étant inférieur à 5 millièmes d'Å . La taille enfin converge à 1‰ de la valeur vraie .

La méthode choisie de libérer alternativement les paramètres minimise donc considérablement l'influence des erreurs .

REMARQUE

Différents essais ont été effectués en utilisant des intensités I_3 de précision équivalente , mais sur lesquelles la distribution aléatoire des erreurs est différente . Les courbes $F(\delta I_m^0)$ correspondantes ont des allures semblables avec des amplitudes et des périodes comparables mais sont "déphasées" au hasard les unes par rapport aux autres .

Le lissage des distributions radiales fournit alors pour chaque paramètre des valeurs de convergence différentes . Mais on constate , d'une part , que leurs décalages par rapport à la valeur vraie sont du même ordre de grandeur et , d'autre part , que les valeurs de convergence se répartissent de part et d'autre de la valeur vraie .

Ces observations traduisent bien les déplacements au hasard des différentes courbes erreurs $F(\delta I_m^0)$ sur le domaine lissé .

D. DETERMINATION DES VIBRATIONS FIXEES

L'influence des vibrations que l'on fixe est faible sur les paramètres libres . La raison générale est que , dans ce modèle cristallin de structure C.F.C. , les différents pics de $F(r)$, correspondant à chaque couple distance-vibration , sont bien séparés .

De plus comme les vibrations fixées sont celles dont la multiplicité est faible , elles perturbent peu leurs voisins . C'est le cas des vibrations 6 et 8 . Dans le cas des vibrations extérieures , il faut ajouter aux considérations précédentes le fait que l'on choisit la borne supérieure du domaine de r où on lisse $F(r)$, immédiatement après un pic particulièrement bien séparé de son suivant . Cette situation favorable se produit entre les distances 13 et 14 . En effet d'après les expressions analytiques vues précédemment (cf.(42)) on remarque que les distances peuvent être décrites par une loi $r_i = a \sqrt{i/2}$ dans laquelle certaines valeurs de i sont interdites * . Dans ce cas deux distances adjacentes sont donc mieux séparées . Alors que les 13 premières distances suivent bien la loi indiquée , la quatorzième n'est pas $a \sqrt{14/2}$ mais $r_{14} = a \sqrt{15/2}$.

Une telle situation ne se reproduit pas avant $i = 30$ puis 46 , etc....

Il existe ainsi des "trous" dans la succession des distances qui sont des endroits favorables pour arrêter le lissage .

Dans ces conditions , le calcul montre bien que les résultats sur les paramètres libres sont peu altérés si l'on donne aux vibrations fixées des valeurs fausses telles que 0,18 ou 0,22 Å au lieu de leur valeur vraie 0,20 Å .

* Nota : il ne s'agit pas ici de distances grandes qui seraient interdites du fait de la taille trop petite du cristal (cf.p.⁵⁹)

Les décalages sur les valeurs de convergence des paramètres libres sont encore du même ordre de grandeur que dans l'exemple C , sauf pour 11 et 13 , de multiplicité faible et proches des vibrations extérieures , dont le décalage est de l'ordre de $0,01 \text{ \AA}^0$.

Cependant malgré les réserves signalées plus haut sur la signification absolue des erreurs standards σ_{Mc} fournie pour les paramètres libres , la valeur relative des σ_{Mc} rend compte de la qualité du lissage . Ainsi on constate que leurs valeurs présentent un minimum très net lorsque les vibrations sont fixées à leur valeur exacte $0,20 \text{ \AA}^0$, alors qu'elles sont multipliées par 3 , si les vibrations extérieures sont fixées à $0,18$ ou $0,22 \text{ \AA}^0$, et par 7 si , en plus , les vibrations 6 et 8 sont fixées à $0,22 \text{ \AA}^0$.

La recherche d'un ensemble minimum pour les erreurs standards des paramètres libres , reste donc un critère de choix des valeurs de vibrations fixées , dont l'influence , certes faible sur la plupart des valeurs de convergence , ne peut être négligée sur les couples 11 et 12 .

CHAPITRE V

ETUDE DES MICROCRISTAUX D'ARGON FORMES DANS UN FAISCEAU MOLECULAIRE SUPERSONIQUE

Nota : le saut dans la numérotation des pages corrige les décalages introduits dans les chapitres précédents .

V.1 INTRODUCTION

Un générateur de faisceau moléculaire supersonique permet de former , sans avoir besoin d'un support matériel , de très petits cristaux par condensation d'un gaz amené par détente à très basse température .

Dans ces circonstances , on peut espérer que la croissance des cristaux s'effectue dans lacune ni fautes d'empilement .

On montrera effectivement que des petits cristaux d'Argon ainsi formés , comprenant de cent à deux cents atomes , ont une structure à peu près parfaite , de symétrie cubique face centrée en étudiant systématiquement les treize premières distances interatomiques .

On étudiera d'autre part la densité des microcristaux dans le F.M.S. et l'on montrera qu'ils sont très éloignés les uns des autres , d'une distance de l'ordre de 5μ , formant un véritable "gaz" de microcristaux .

On montrera d'autre part qu'à la précision de l'expérience le paramètre de maille ne varie pas avec les dimensions des cristaux . On trouvera pour eux une température de l'ordre de 20°K .

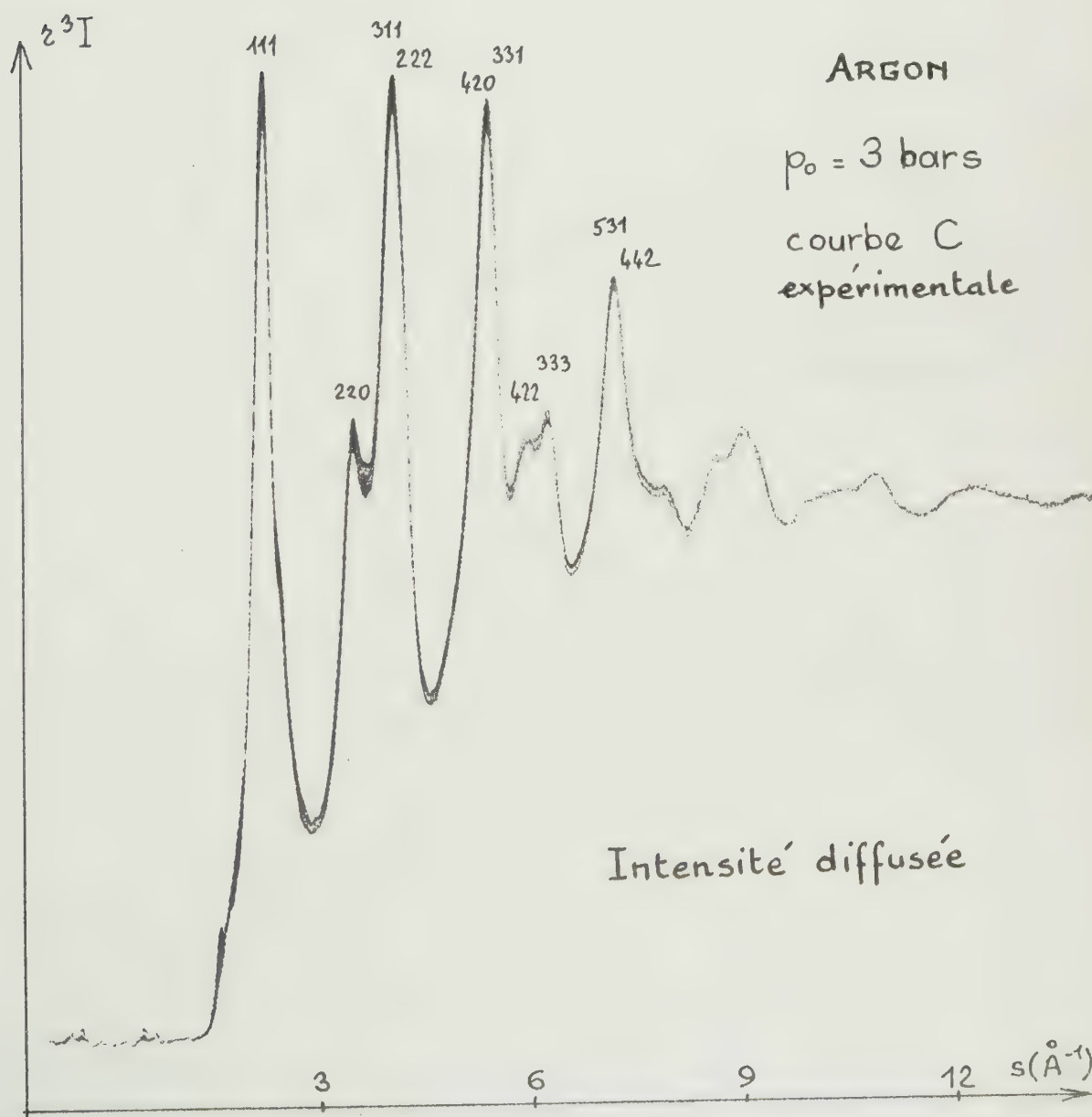
On s'intéressera enfin aux amplitudes de vibration interatomiques dans des microcristaux de différentes dimensions et l'on commentera l'augmentation avec celles-ci des amplitudes correspondant aux plus grandes distances .

V. 2 EXAMEN DES COURBES D'INTENSITE DIFFUSEE

A. Structure cubique face centrée

L'intensité expérimentale diffusée par les microcristaux d'Argon pur à 99,998% formés dans le F.M.S. présente les réflexions cristallines caractéristiques de la structure cubique face centrée (C.F.C.) .

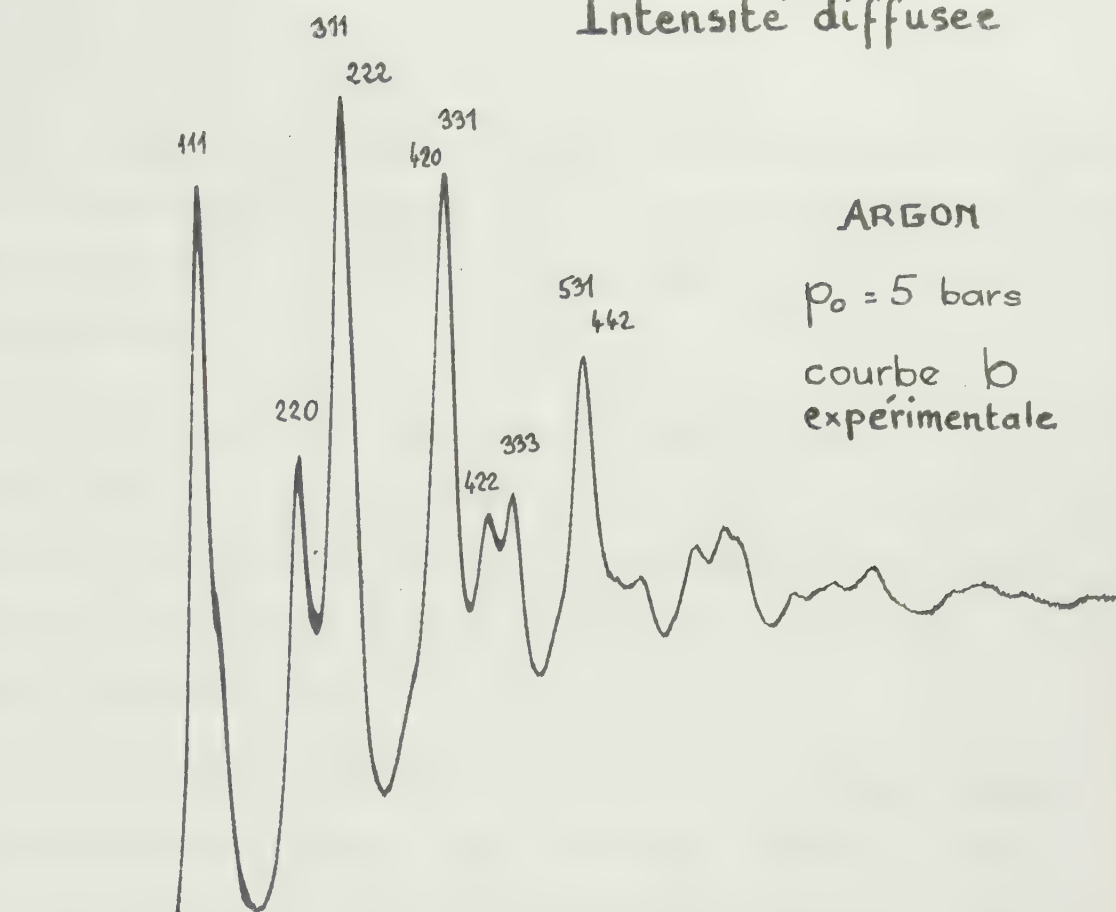
Les microdensitogrammes présentés ci-dessous correspondent à différentes conditions de pression d'entrée p_0 du gaz qui ont entraîné la formation de microcristaux de différentes tailles .



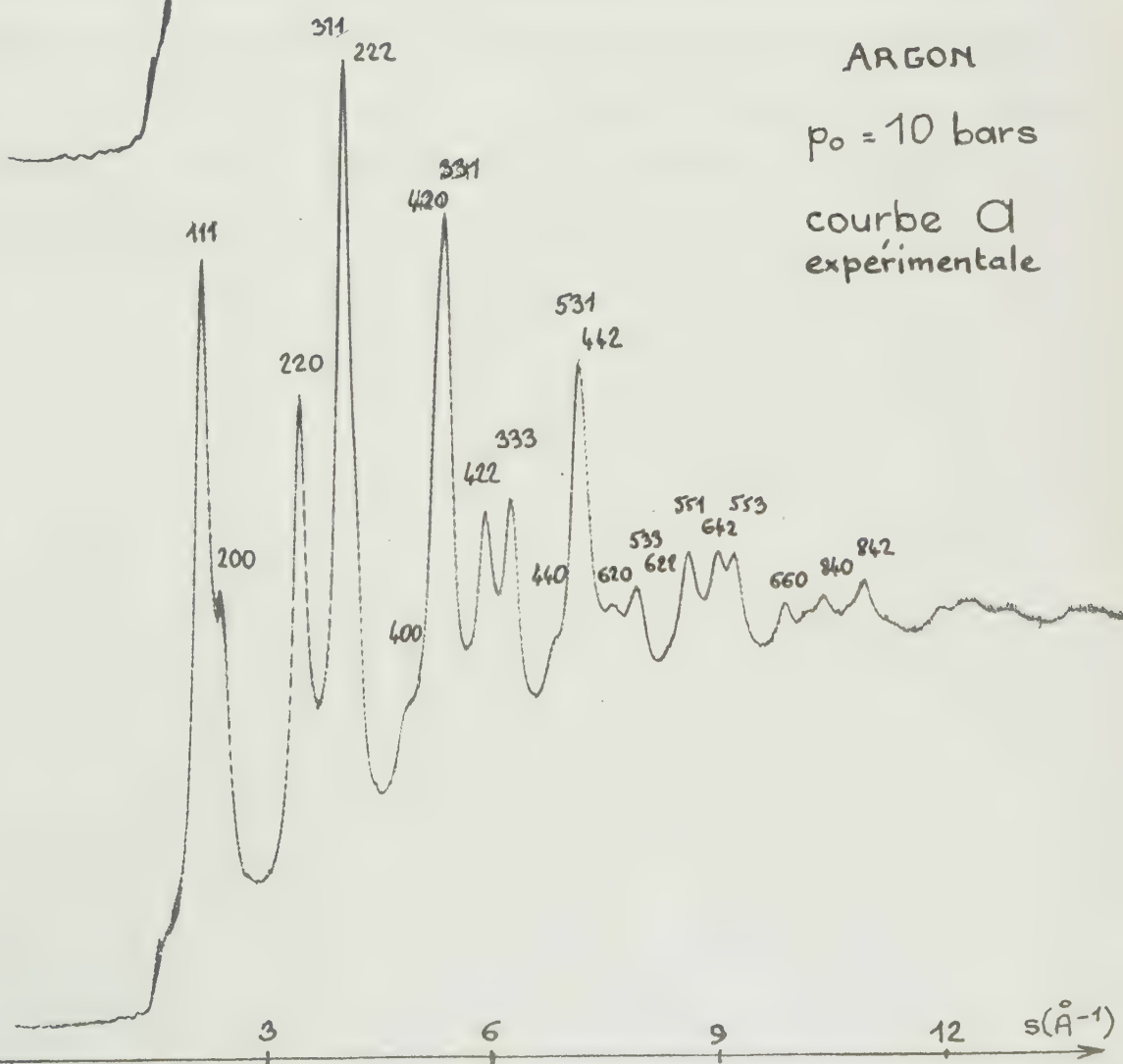
$2^3 I$

Intensité diffusée

ARGON

 $p_0 = 5$ barscourbe b
expérimentale

ARGON

 $p_0 = 10$ barscourbe a
expérimentale

La courbe "a" montre de nombreuses réflexions ; les indices hkl qu'on doit leur attribuer appartiennent à la symétrie C.F.C. . Cette courbe correspond aux cristaux les plus gros qui contiennent environ 260 atomes ($N^* = 4$) , ainsi qu'il sera précisé plus loin .

La courbe "c" correspond aux cristaux les plus petits qui contiennent environ 90 atomes ($N^* = 2,8$) . Elle présente des pics beaucoup moins résolus , mais dont les positions correspondent à celle des pics de la courbe "a " . Il en est de même pour la courbe "b" qui correspond à des cristaux de taille voisine $N^* = 3$ contenant environ 130 atomes .

Ces observations sont en accord avec tous les résultats expérimentaux sur des cristaux d'Argon pur formés par d'autres méthodes ; la structure C.F.C. est la seule à avoir été mise en évidence [56], la structure hexagonale compacte théoriquement possible [56] pour des cristaux d'Argon à très basse température n'a jamais été observée . Seuls des cristaux d'Argon contenant des impuretés , azote ou oxygène par exemple , présentent une structure hexagonale compacte [57, 58].

B. Anomalies des courbes d'intensité aux petits angles

Si l'ensemble des courbes d'intensité tranche sans ambiguïté en faveur de la structure cubique face centrée , on remarque cependant que ces courbes présentent des anomalies aux petits angles .

Les réflexions 111 et 200 qui , pour des cristaux de ces tailles (cf. p. 70) , devraient être résolues et d'intensités semblables laissent place à un seul pic composé .

L'intensité de ce pic est très importante et de plus elle augmente lorsque la taille des cristaux décroît .

La réflexion 220 qui paraît normale sur la courbe "a" dans le cas des plus gros cristaux , est insuffisamment résolue sur la courbe "b" ; ces anomalies augmentent encore sur la courbe "c" qui correspond aux plus petits cristaux .

a) Hypothèse de diffusion parasite

L'hypothèse de diffusions parasites provoquant ces anomalies ne peut être retenue . D'une part les photos de diffusion parasite instrumentale , sans F.M.S. , ont une densité très faible même aux petits angles . D'autre part l'éventualité d'un rebond sur le beam-stop , en direction de la plaque photo , des électrons diffractés par le F.M.S. est à éliminer . Une telle diffusion ne pourrait pas relever le pic 220 , sans rehausser simultanément le minimum situé plus près du centre entre 220 et 200 . Or tel n'est pas le cas . Du reste ce type particulier de diffusion parasite , provoqué par le faisceau d'électrons diffractés aux petits s , devrait se manifester sur les trois courbes , toutes choses égales par ailleurs , avec une égale importance ; or il n'en est rien , ni sur le pic 111 , ni sur 220 .

Les anomalies des courbes d'intensité ne peuvent donc être attribuées à de la diffusion parasite .

b) Hypothèse de défauts dans les cristaux

L'hypothèse de fautes d'empilement des plans dans les cristaux peut être éliminée , sans même faire appel aux considérations de formation des cristaux évoqués dans l'introduction de ce chapitre .

Il suffit de se reporter aux résultats de la référence [60] , concernant des cristaux C.F.C. composés d'un nombre d'atomes analogue . Il faudrait un grand nombre de plans fautés , qui rendraient alors les cristaux partiellement hexagonal compact, pour augmenter suffisamment l'intensité du premier pic , et noyer 220 dans le pic 222 . Une réflexion 210 caractéristique de l'hexagonal compact apparaîtrait alors au fond du premier minimum , tandis que 422 et 333 ne seraient plus résolus . Or tel n'est pas le cas . Au total l'ensemble du diagramme deviendrait beaucoup trop hexagonal compact , alors qu'il est nettement cubique face centrée .

c) Hypothèse de cristaux de formes diverses

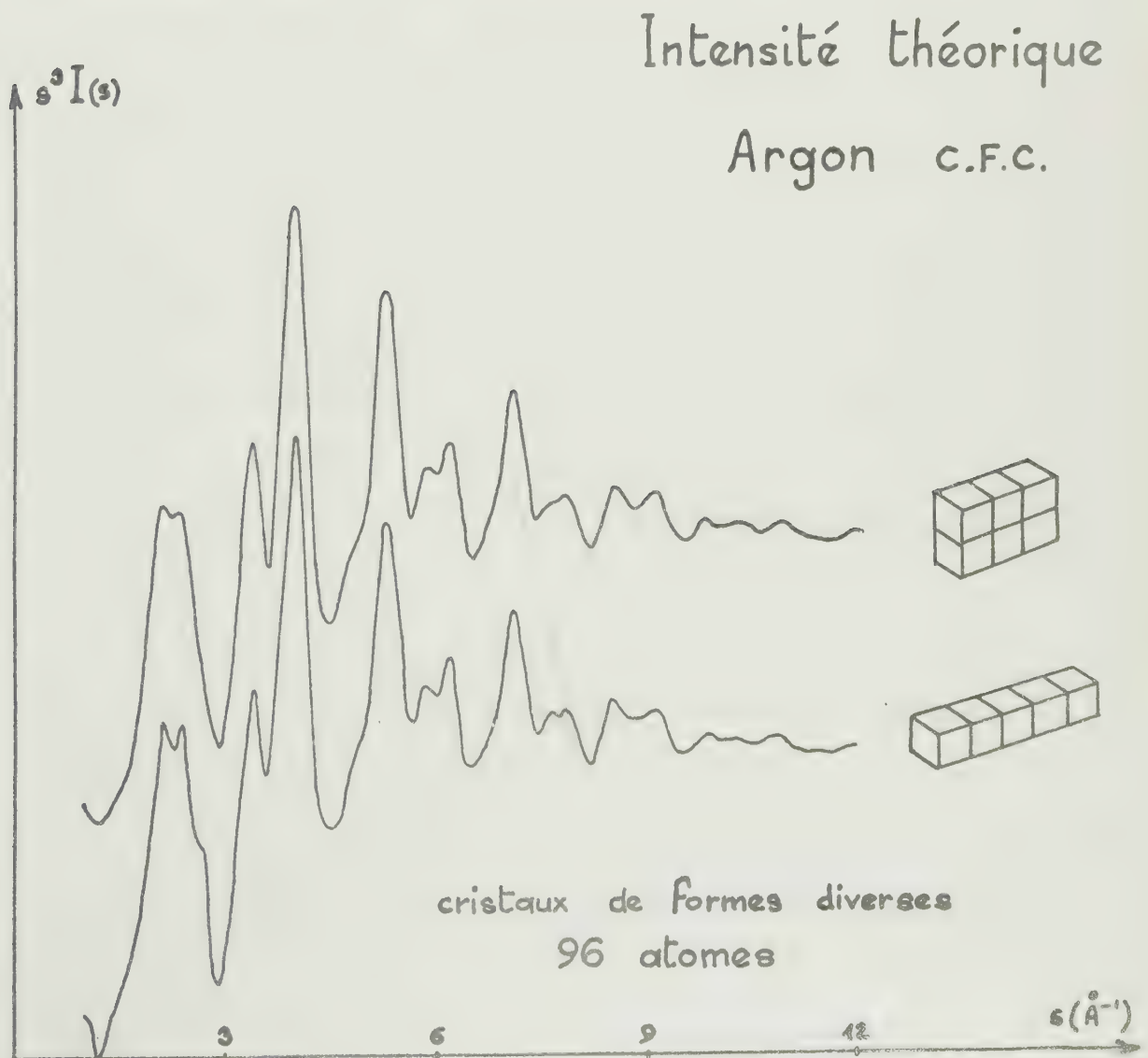
Les anomalies de la courbe d'intensité aux petits angles ne peuvent davantage s'expliquer si l'on attribue aux microcristaux une forme différente de la forme cubique adoptée .

La forme cubique choisie pour les cristaux d'Argon paraît probable parce qu'elle est symétrique ; en effet dans le gaz qui se détend et où se forme les cristaux , il n'existe aucune orientation privilégiée , pas plus qu'il n'existe de raison d'origine chimique pour détruire cette isotropie . Les cristaux ont donc probablement une forme sphérique ou du moins très symétrique (nous avons choisi la forme cubique pour la commodité des calculs) .

Nous avons cependant calculé l'intensité diffusée par des cristaux plus ou moins asymétriques en particulier , des cristaux plats ou allongés .

Il suffit pour cela d'introduire dans le programme de calcul des multiplicités mis au point (p. 59) , une valeur différente dans les 3 directions du nombre d'atomes N^* dans une rangée .

La courbe d'intensité dépend certes de la forme extérieure des micro-cristaux , mais elle en dépend peu , ce qui correspond bien à l'observation d'autres auteurs (90) . Les courbes ci-dessous sont présentées à titre d'exemple du rôle de la forme des cristaux parmi l'ensemble des formes asymétriques que nous avons calculé . Elles correspondent à des cristaux comprenant un nombre d'atomes voisins (96) de celui de la courbe expérimentale C (92) lissée sous l'hypothèse d'un cristal cubique , mais de formes très différentes comme le montrent les schémas .



La comparaison des courbes précédentes avec la courbe expérimentale C (page 88) montre à l'évidence que l'intensité très importante du 1er pic expérimental ne peut trouver de justification grâce à la forme de microcristaux qui seraient plats ou allongés . On constate aussi que la réflexion 220 est toujours mieux résolue dans ces exemples théoriques , parce qu'elle est suivie sur son flanc extérieur d'un minimum très net , de densité inférieure au minimum situé entre les réflexions 331 et 442 contrairement au cas expérimental .

d) Hypothèse de gouttelettes liquides dans le F.M.S.

L'existence dans le F.M.S. de gouttelettes liquides , dont la proportion augmenterait lorsque la taille des cristaux décroît , pourrait expliquer l'allure générale des anomalies des courbes d'intensité aux petits angles .

En effet le premier maximum très intense de l'Argon liquide se situe d'après la référence (61) à $s \sim 1,90 \text{ \AA}^{-1}$ c'est-à-dire à l'endroit de la réflexion 111 du cristal C.F.C. . Ceci expliquerait les anomalies sur le premier pic des courbes d'intensité . La largeur de ce premier maximum du liquide de l'ordre de $0,40 \text{ \AA}^{-1}$ est compatible avec la largeur du premier pic de nos courbes , mesurée sur une photo prise sans secteur tournant . (On ne tiendra pas compte de la largeur de ce premier pic sur les diagrammes , pris avec le secteur tournant qui tronque ce pic sur son flanc le plus près du centre où l'ouverture très faible du secteur est fautive) .

Le deuxième minimum , après le premier pic intense , de la courbe d'intensité du liquide se situe à $s \sim 2,80 \text{ \AA}^{-1}$, c'est-à-dire à l'emplacement du minimum séparant les réflexions 200 et 220 du cristal C.F.C. .

Le deuxième maximum dû au liquide , beaucoup moins intense que le premier , se situe à $s \sim 3,60 \text{ \AA}^{-1}$, c'est-à-dire entre les réflexions 220 et 311 .

Ceci pourrait expliquer sur les courbes en particulier b et c , pourquoi la réflexion 220 n'est pas assez résolue , alors que le minimum entre 200 et 220 paraît n'être pas affecté .

Enfin les autres oscillations du liquide sont très faibles ; elles ne pourraient introduire de perturbation sur le reste de la courbe d'intensité ce qui est en accord avec ce que l'on observe . Ce mélange de microcristaux et de gouttelettes liquides pourrait être dû au fait que le système est en complet déséquilibre thermodynamique (page 36) lors de la condensation . D'ailleurs la référence (46) signale la présence de liquide dans un F.M.S. d'Argon et de Xénon , faisant suite aux microcristaux lorsque la pression p_0 d'entrée du gaz diminue .

V.3 ETUDE DE LA DISTRIBUTION RADIALE

A. Introduction

On a vu précédemment (p.71) comment le lissage de la Distribution Radiale fournissait la taille et certains paramètres de structure des microcristaux même si l'on n'utilise qu'un domaine restreint de la courbe d'intensité , $3 \leq s \leq 10 \text{ \AA}^{-1}$.

Les anomalies constatées sur les courbes d'intensité expérimentale aux petits s nous ont donc conduit à ne pas tenir compte du premier pic dans le calcul de la distribution radiale . On trouverait une justification de ce traitement si l'hypothèse de gouttelettes liquides dans le F.M.S. était juste . En effet , on sait que la majeure partie de l'intensité diffusée par un liquide est concentrée dans le premier maximum . Donc la contribution du liquide à l'intensité expérimentale , au delà du premier pic qu'on néglige , est faible par rapport à l'intensité diffusée par les microcristaux .

Les conditions d'entrée du gaz dans le générateur de F.M.S. sont les suivantes :

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| a) $p_0 = 10 \text{ bars}$ | $T_0 = 228^\circ \text{ K}$ |
| b) $p_0 = 5 \text{ bars}$ | $T_0 = 205^\circ \text{ K}$ |
| c) $p_0 = 3 \text{ bars}$ | $T_0 = 195^\circ \text{ K}$ |

Le diamètre de la buse est de 0,4 mm dans les trois cas .

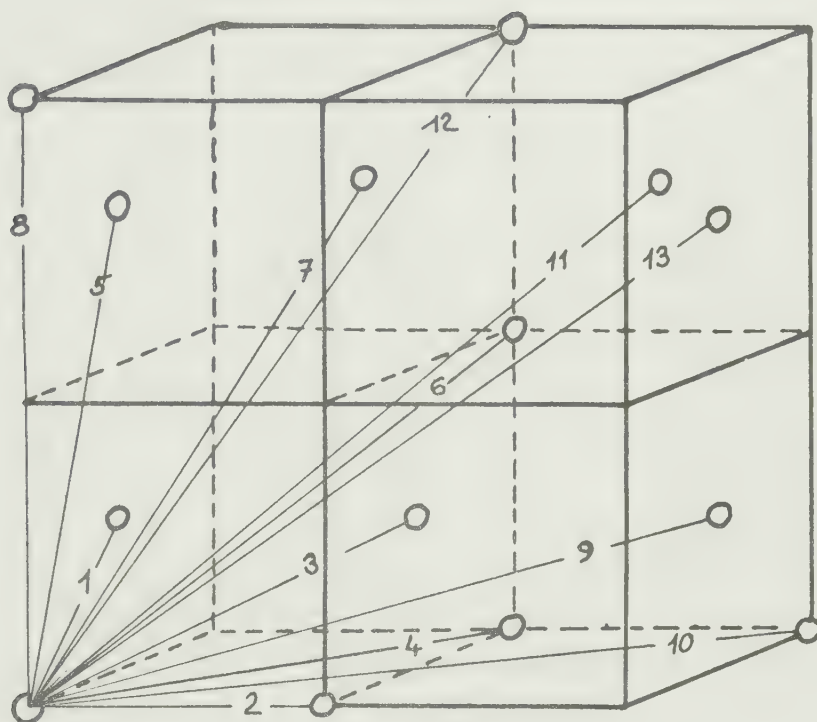
Les résultats présentés sont les moyennes des résultats de lissage de la distribution radiale correspondant à un certain nombre d'enregistrements d'intensité diffusée expérimentale .

On en compte quatre dans le cas "a" , dix dans le cas "b" et cinq dans le cas "c" . Ces enregistrements correspondent à différentes photos de diffraction qui ont été retenues pour la bonne qualité de la plaque photographique : en particulier , absence de rayures , de trous ou de bulles dans la gélatine .

La dispersion σ sur les valeurs a été calculée d'après la formule :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2}$$

où ε_i est l'écart de chaque valeur à la moyenne et n le nombre d'enregistrements correspondants .

B. Tableau des Résultats expérimentaux . - Microcristaux d'Argon

13 premières distances

$P_0 = 10$ bars

N°	Multiplicités relatives T_i/T_1	Distances en Å	Vibrations en Å
1	1	3,759 (2)	0,150 (2)
2	0,49	5,351 (3)	0,197 (6)
3	1,50	6,497 (2)	0,190 (2)
4	0,74	7,495 (7)	0,190 (2)
5	1,43	8,422 (4)	0,226 (4)
6	0,37	9,228 (6)	0,200 *
7	2,15	9,956 (1)	0,189 (3)
8	0,33	10,634 *	0,200 *
9	1,52	11,261 (3)	0,228 (7)
10	0,99	11,871 (2)	0,183 (9)
11	0,77	12,461 (1)	0,190 (8)
12	0,74	13,007 (6)	0,160 (8)
13	2,31	13,552 (2)	0,206 (6)
Taille : 4,01 (11)		Maille : 5,317 (1)	

$p_0 = 5 \text{ bars}$

N°	Multiplicités relatives T_1/T_1	Distances en Å	Vibrations en Å
1	1	3,764 (2)	0,154 (2)
2	0,48	5,340 (5)	0,203 (3)
3	1,36	6,501 (4)	0,198 (1)
4	0,65	7,467 (6)	0,198 (1)
5	1,24	8,440 (5)	0,241 (2)
6	0,30	9,227 (9)	0,200 *
7	1,69	9,957 (6)	0,209 (3)
8	0,25	10,635 *	0,200 *
9	1,04	11,223 (7)	0,251 (3)
10	0,70	11,840 (5)	0,217 (6)
11	0,52	12,414 (5)	0,198 (7)
12	0,47	12,957 (9)	0,173 (11)
13	1,37	13,521 (5)	0,220 (6)
Taille : 3,17 (4)		Maille : 5,317 (3)	

 $p_0 = 3 \text{ bars}$

N°	Multiplicités relatives T_1/T_1	Distances en Å	Vibrations en Å
1	1	3,766 (2)	0,146 (2)
2	0,47	5,333 (3)	0,205 (3)
3	1,26	6,493 (4)	0,198 (2)
4	0,60	7,440 (5)	0,194 (3)
5	1,09	8,456 (5)	0,253 (2)
6	0,25	9,239 (10)	0,200 *
7	1,38	9,951 (6)	0,228 (2)
8	0,20	10,630 *	0,200 *
9	0,82	11,182 (14)	0,271 (7)
10	0,50	11,853 (20)	0,241 (18)
11	0,38	12,425 (13)	0,194 (14)
12	0,31	12,983 (14)	0,183 (6)
13	0,76	13,515 (11)	0,226 (14)
Taille : 2,84 (4)		Maille : 5,315 (3)	

Les valeurs entre parenthèses indiquent la dispersion . Les astérisques signifient que la distance ou l'amplitude de vibration correspondante sont des paramètres fixés .

C. Dimensions des Microcristaux

Le lissage de $F(r)$ fournit pour la taille des microcristaux les valeurs suivantes :

$$a) N^* = 2,84 \pm 0,04$$

$$b) N^* = 3,17 \pm 0,04$$

$$c) N^* = 4,01 \pm 0,11$$

Ces nombres N^* représentent le nombre d'atomes situés sur une arête du microcristal . Le fait qu'ils ne soient pas égaux à des entiers a deux origines . D'une part le nombre d'atomes d'un microcristal réel ne correspond pas nécessairement à un nombre entier N^* . D'autre part , il existe une distribution de taille des microcristaux dans le F.M.S. , ainsi qu'il a été observé par d'autres auteurs [53] . Ces valeurs trouvées correspondent donc à une taille moyenne des microcristaux dans le F.M.S. .

Nous avons tenté d'introduire dans notre méthode d'étude une distribution de taille N^* autour d'une valeur N_0^* , mais ceci n'a donné aucun résultat satisfaisant . En effet même sur un exemple théorique , la convergence simultanée de N_0^* et de la largeur de la distribution , n'a pas lieu . Ceci tient probablement au fait qu'on ne considère qu'un nombre limité de distances interatomiques , les plus courtes .

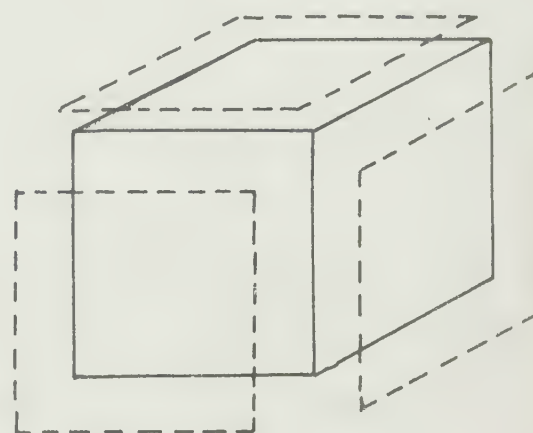
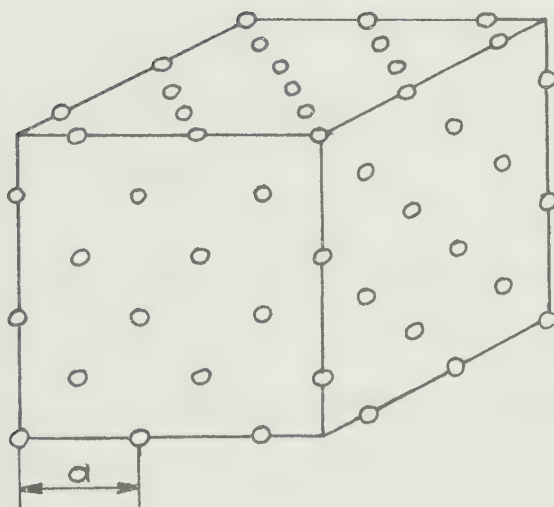
Leurs multiplicités relatives varient certes en fonction de la taille N^* , mais de façon moins brutale que celles des plus grandes distances qui peuvent elles apparaître ou disparaître complètement, suivant la valeur de N^* . Au total l'information apportée n'est pas assez riche pour mettre en évidence par notre méthode un phénomène fin comme la dispersion en taille des cristaux .

La température d'entrée T_0 variant peu entre les différents cas , la taille moyenne des microcristaux croît avec la pression p_0 . Ceci correspond à l'augmentation avec p_0 de la densité du gaz à la sortie de la buse dans la région où se produit la condensation (p. 37)

La dispersion sur chaque valeur traduit en particulier les légères variations de conditions p_0 , T_0 d'une photo à l'autre .

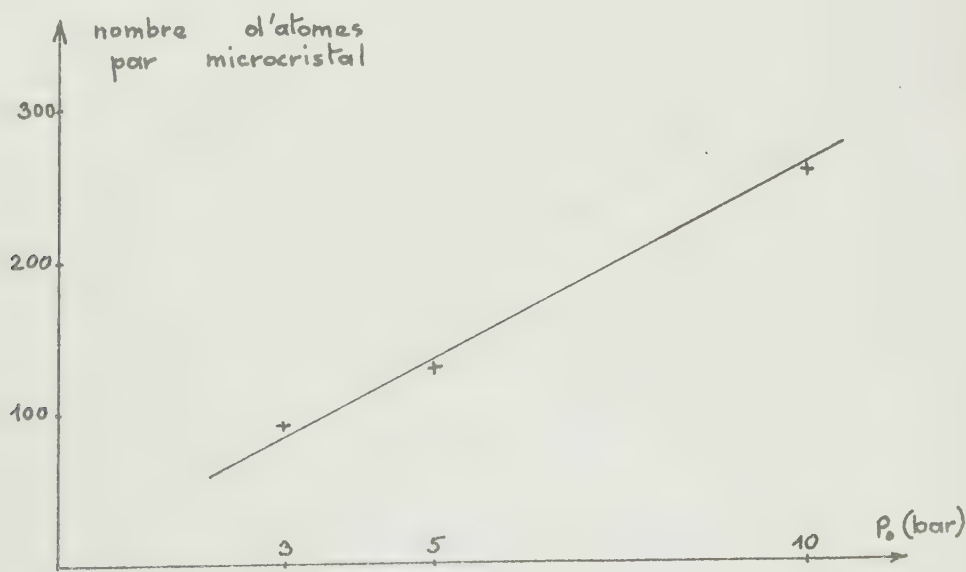
Le nombre d'atomes correspondant est égal à $4 N^*$. En effet le microcristal C.F.C. peut être décomposé en 4 réseaux simples, contenant chacun N^* atomes, et décalés respectivement d'une demi-maille dans les 3 directions, comme le montre la figure ci-dessous.

microcristal Argon C.F.C.



$$N^* = 3 \quad \longleftrightarrow \quad \text{arête} = 2,5 a$$

Comme le montre la figure ci-contre le nombre d'atomes est proportionnel à p_0 , en accord avec la référence [53].



D. Densité des microcristaux dans le F.M.S.

Connaissant alors la taille moyenne des cristaux et mesurant par ailleurs l'intensité diffusée sur une électrode (p.464), il est possible de calculer la densité n_c de microcristaux dans le F.M.S., par une méthode dérivant de celle utilisée pour calculer la densité n d'atomes [55].

Il suffit d'introduire, dans l'expression (41) de l'intensité d'électrons diffractée, la densité n_c de microcristaux de taille N^* : $n_c = \frac{n}{4 N^{*3}}$

Utilisant les notations de (41), il vient alors, en fonction du paramètre s :

$$\frac{dI(s)}{ds} = \frac{dI(s)}{d\Omega} \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad s = \frac{\lambda^2}{2\pi} I_0 h n_c 4 N^{*3} \frac{d\sigma(s)}{d\Omega} s$$

L'intensité I reçue par l'électrode entre $s_{\min}$ et $s_{\max}$ est égale à :

$$I = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{dI(s)}{ds} ds$$

Mesurant I et l'épaisseur " h " du F.M.S. [55], et calculant $\frac{d\sigma(s)}{d\Omega}$ d'après les résultats présentés plus loin sur les distances et amplitudes de vibration, on déduit n_c :

$$n_c = \frac{\pi}{2 h N^{*3} \lambda^2} \frac{I}{I_0} \frac{1}{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{d\sigma(s)}{d\Omega} s ds}$$

Dans le cas "a" par exemple , la densité de microcristaux dans le F.M.S. a pour valeur

$$n_c = 10^{10} \text{ microcristaux/cm}^3$$

Donc chaque microcristal , de volume $v = (N^* - 0,5)^3 a^3 = 6400 \text{ \AA}^3$, dispose d'un volume libre autour de lui de $V_d = \frac{1}{n_c} = 10^{14} \text{ \AA}^3$. Autrement dit deux microcristaux dans le F.M.S. sont distants de $a_d = V_d^{1/3}$, c'est-à-dire environ 5μ .

Afin de comparer avec une couche mince , rassemblons alors dans un plan , sur une surface a_d^2 , les cristaux répartis selon l'épaisseur $h = 1,5 \text{ mm}$ du F.M.S. . Leur nombre est égal à $\frac{h}{a_d}$; il est de l'ordre de 300 . Sur cette couche les microcristaux seraient donc séparés de $\sqrt{\frac{a_d^2}{300}}$ c'est-à-dire environ $3000 \text{ \AA}$.

Dans ces conditions il n'est pas étonnant que l'intensité diffusée par le F.M.S. soit si faible .

E. Maille des Microcristaux - Température

a) Résultats sur la maille

Dans ce paragraphe la distribution radiale expérimentale $F^{\text{exp}}(r)$ est lissée par un modèle théorique cubique face centré parfait . C'est-à-dire que l'ensemble des distances est exprimé en fonction d'un seul paramètre la maille du microcristal .

Le lissage de $F^{\text{exp}}(r)$ fournit pour la maille "a" les valeurs suivantes :

pression	Maille a en Å	dispersion sur a en Å
10	5,317	0,001
5	5,317	0,003
3	5,315	0,003

Il est nécessaire de dire quelques mots sur l'étalonnage , source d'erreur systématique sur la maille .

b) Problèmes d'étalonnage

Le problème consiste à étalonner en s la plaque photographique . On le résoud , lors de chaque expérience sur des cristaux d'Argon , en prenant une photo de diffraction par un F.M.S. de gros cristaux de dioxyde de carbone .

On a en effet remarqué que pour un diamètre de buse donné, la maille de ces cristaux dépend très peu des conditions d'entrée p_0 , T_0 : (p. 138) Elle constitue donc une référence très fidèle, d'obtention aisée . Comme on ne connaît pas la température T des cristaux de CO_2 il faut mesurer leur maille . On a utilisé pour cela des photos de diffraction par des

gouches minces de chlorure de Thalium . Celle-ci sont obtenues par évaporation sous vide dans des conditions analogues à celles de la référence [37] : la maille à 20° C est $3,8400\text{\AA}$, avec un coefficient de dilatation de $54,76 \cdot 10^{-6} \text{ degré}^{-1}$ entre 15 et 60°C .

Les cibles de cristaux d'Argon et de dioxyde de carbone étant exactement au même niveau , l'étalonnage en s des plaques photographiques ou des microdensitogrammes correspondants est très simple . Il suffit de relever avec précision les positions r des réflexions de CO_2 et de calculer les valeurs de s auxquelles elles correspondent à l'aide de la valeur de la maille . On obtient ainsi la correspondance (r , s) sur l'ensemble du diagramme .

La connaissance de la longueur de chambre L est inutile pour ce travail ; il suffit que les cibles d'Argon et de CO_2 soient à la même distance de la plaque photographique , ce qui est le cas car la position du générateur de F.M.S. est absolument stable .

La détermination de L n'intervient que lors du calcul de la maille de CO_2 , car il n'est pas possible de mettre la couche mince de TlCl au niveau du F.M.S. . C'est cette détermination qui entraîne l'incertitude expérimentale la plus importante sur la valeur de la maille . Cette incertitude est estimée à $8 \cdot 10^{-4}$ en valeur relative .

Au total la maille des microcristaux d'Argon est donnée avec une précision de 10^{-3} en valeur relative compte tenu de l'ensemble des erreurs .

c) Température des cristaux

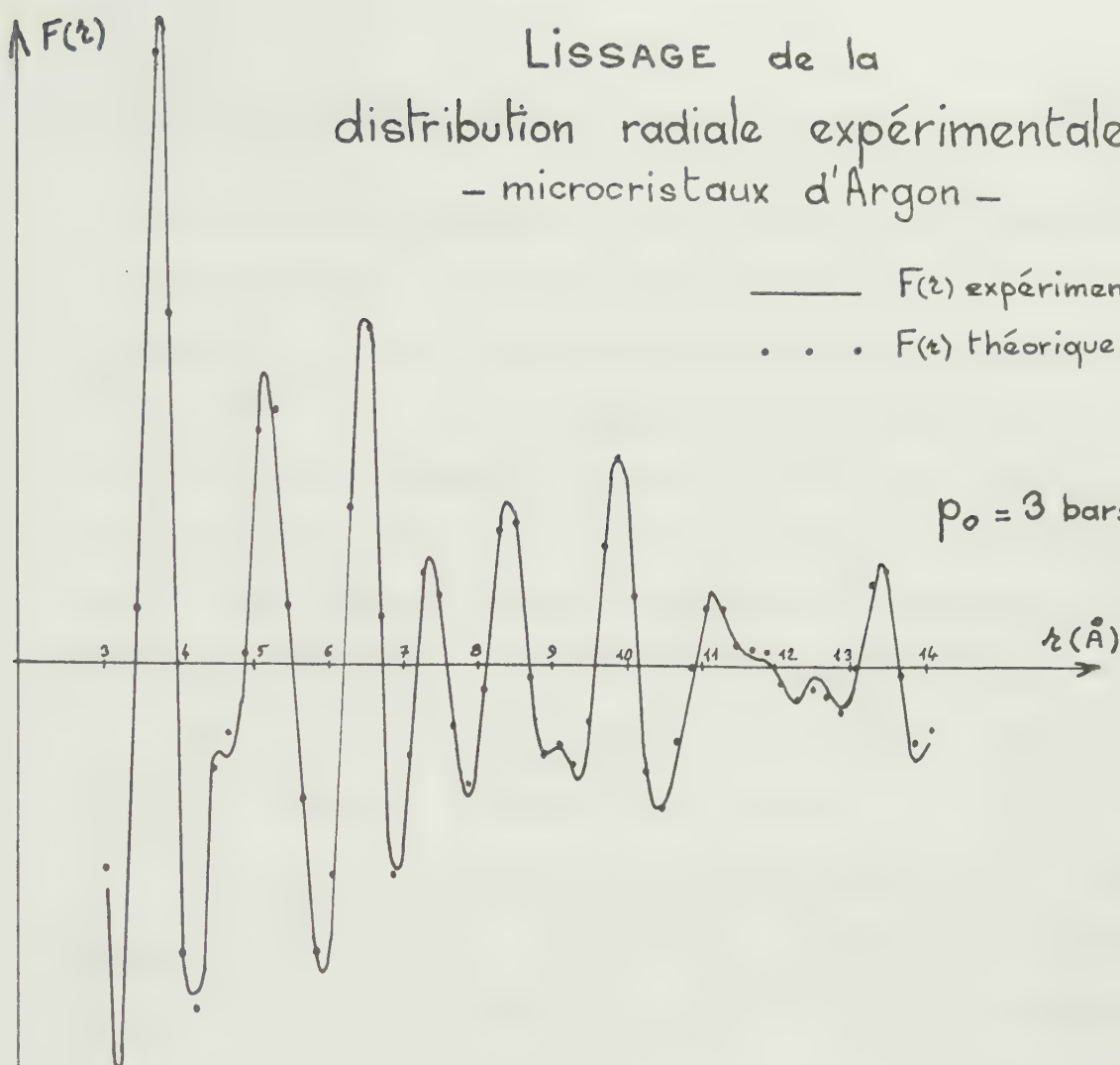
La référence [59] fournit la valeur de la maille a du cristal d'Argon en fonction de sa température T . Ces résultats de diffraction de rayons X sur monocristaux sont d'une très grande précision.

Compte tenu de nos incertitudes expérimentales, si l'on situe sur la courbe $a(T)$ la valeur de maille trouvée pour les microcristaux du F.M.S., la température du cristal infini de même maille, serait comprise entre 10 et 25° K.

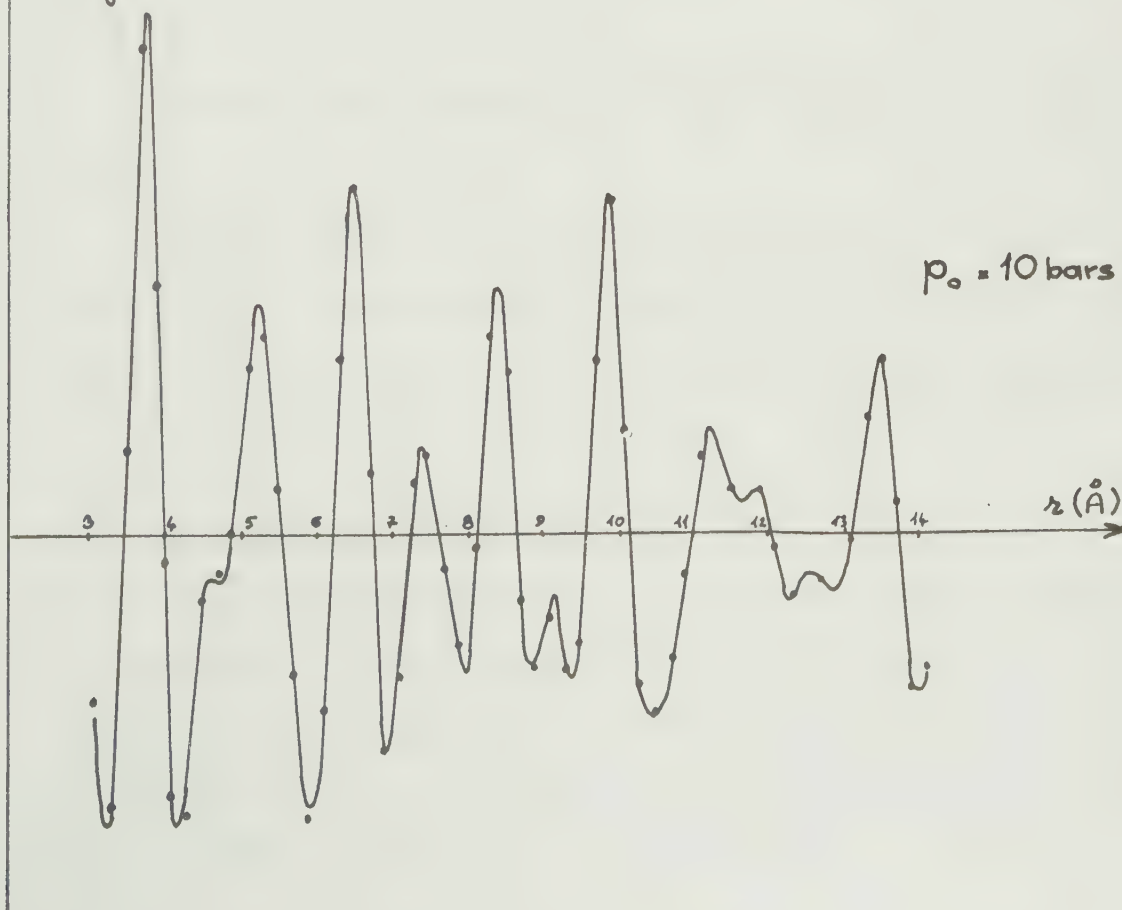
LISSAGE de la distribution radiale expérimentale - microcristaux d'Argon -

— $F(r)$ expérimentale
... $F(r)$ théorique

$p_0 = 3$ bars



$p_0 = 10$ bars



F. Distances interatomiques

Le lissage de la distribution radiale expérimentale $F^{\text{exp}}(r)$ par un modèle C.F.C. parfait, où toutes les distances sont exprimées en fonction du seul paramètre maille a a été présenté dans le paragraphe précédent. Avec cette hypothèse, trois cycles de moindres carrés suffisent à assurer la convergence du modèle théorique sur l'expérience. Nous avons comparé $F^{\text{exp}}(r)$ à la courbe théorique $F^{\text{th}}(r)$ qui la lisse au mieux; on constate que nulle part $F^{\text{exp}}(r)$ ne comporte d'inflexion supplémentaire, qui traduirait l'existence de distances clandestines, dues à des défauts dans la structure.

Ceci confirme la structure C.F.C. des microcristaux du F.M.S. et montre qu'elle ne comporte pratiquement pas de défauts.

Nous avons alors libéré les distances interatomiques de leur dépendance mutuelle. Cette indépendance supprime donc tout modèle de structure imposé et permet de chiffrer avec quelle précision les distances interatomiques vont se placer par rapport au modèle C.F.C.

Les résultats du lissage ont été indiqués dans les tableaux du paragraphe V3 B.

Effectuons alors les rapports ρ_i^{exp} des distances r_i^{exp} trouvées à la distance r_1^{exp} entre les deux plus proches voisins du microcristal. Et comparons ces rapports à leur valeur théorique $\rho_i^{\text{th}} = \frac{r_i^{\text{th}}}{r_1^{\text{th}}}$ dans le cas d'un cristal parfait.

Le tableau qui suit indique l'écart relatif des rapports envisagés. On constate que ces écarts sont faibles, de l'ordre de quelques "pourmilles"; ils augmentent en général lorsque la pression d'entrée p_0 décroît. Nous les attribuons à un phénomène perturbateur sur les courbes d'intensité, par exemple l'existence de gouttelettes liquides ainsi qu'il a été suggéré précédemment, dont la proportion croît lorsque p_0 diminue.

Il faut rappeler à ce sujet que la distribution radiale est très sensible à la précision de la courbe d'intensité . Reprenant les calculs du chapitre IV sur la Distribution Radiale , nous avons constaté qu'un défaut de précision de 1 à 2% sur une intensité diffusée théorique pouvait entraîner des décalages sur les distances de l'ordre de grandeur de ceux que l'on observe expérimentalement .

Ecart à la structure C.F.C.

i	$\frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{th}}}{\rho_i^{\text{th}}} \text{ en } \%$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10 bars	0	7	-2	-3	2	2	1	0	-2	-1	-1	-1	0
5 bars	0	3	-3	-8	3	1	0	-1	-6	-5	-6	-6	-4
3 bars	0	1	-5	-12	4	2	-1	-2	-10	-5	-5	-5	-5

Il serait intéressant de rechercher des conditions de fonctionnement du F.M.S. où le mélange de très petits cristaux et de gouttelettes liquides , dont on a fait l'hypothèse , n'existe pas . Cette recherche qui n'a pas aboutie lors de ce travail devrait être facilitée grâce à un équipement récent du générateur qui permet de régler à volonté la température de buse quelle que soit la pression d'entrée du gaz .

Disposant d'un F.M.S. composé uniquement de cristaux , on pourrait voir alors si l'augmentation des écarts (voir aussi les tableaux de résultats pages 115, 116),

en particulier sur les grandes distances entre le cas 10 bar et les cas 5 et 3 bars ne proviendrait pas plutôt de phénomènes de surface . Avec de tels phénomènes on peut s'attendre en effet à ce que soient affectées davantage les grandes distances, qui se réfèrent à des atomes plus souvent en surface si les dimensions sont plus faibles .

G. Amplitudes de vibration

Les valeurs des vibrations résultant du lissage de la distribution radiale expérimentale ont été indiquées au paragraphe V.3 B . On constate que dans les différentes conditions expérimentales envisagées la vibration correspondant à une distance donnée varie peu , du moins pour les distances les plus courtes . Cependant pour les plus grandes distances, à part la n° 11 , l'amplitude de vibration paraît augmenter , en même temps d'ailleurs que la dispersion des résultats , lorsque la taille des cristaux diminue .

La détermination des amplitudes de vibration par diffraction est toujours moins précise que celle des distances interatomiques . En effet dans le cas des distances , c'est la période des oscillations de $\frac{\sin sr_i}{sr_i}$ qui fournit essentiellement l'information cherchée . Mais dans le cas des vibrations , c'est la valeur relative des intensités sur l'ensemble du domaine qui est porteuse de l'information , puisque l'amplitude de vibration est liée à l'amortissement de l'intensité diffusée avec s . Des perturbations sur la courbe d'intensité , dues par exemple à la réponse inégale de la plaque photographique ou à tout autre phénomène parasite de variation lente par rapport à la période des oscillations , affectent donc davantage leur amplitude relative que leur position .

Il eut été tentant de lier l'augmentation des amplitudes de vibration des grandes distances , lorsque la taille des microcristaux diminue , à des phénomènes de surface qui affecteraient davantage les grandes distances pour lesquelles les atomes correspondants sont plus fréquemment en surface . Cependant de tels effets devraient apparaître certainement aussi sur les distances interatomiques les plus grandes [63,64] or ce n'est pas le cas . Nous attribuerons donc cette évolution à une détérioration de la précision sur la courbe d'intensité lorsque la pression décroît .

Dans le cas des plus gros cristaux où les réflexions hkl séparées sur la courbe d'intensité, nous avons calculé, dans un premier temps, le facteur de Debye $e^{-2M(s)}$ à l'aide des intensités des réflexions 220 et 422, ainsi que 220 et 511-333. On a $2M(s) = \frac{u_i^2 s^2}{2}$, où $\overline{u_i^2}$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome i autour de sa position d'équilibre.

Pour comparer avec les résultats du lissage, il faut considérer le déplacement moyen u_{ij} de l'atome i dans la direction de son voisin j, d'où $\overline{u_{ij}^2} = \frac{\overline{u_i^2}}{3}$, et en déduire le déplacement mutuel égal à :

$$\overline{l_{ij}^2} = \overline{(u_{ij} - u_{ji})^2} = \overline{u_{ij}^2} + \overline{u_{ji}^2} = 2\overline{u_{ij}^2}, \text{ car les oscillations}$$

sont supposées indépendantes et isotropes. On trouve alors $\sqrt{\overline{l_{ij}^2}} = 0,21 \text{ \AA} \pm 0,01$ ce qui correspond bien en moyenne aux amplitudes de vibration trouvées.

CHAPITRE VI

LA MOLECULE CO₂ DANS LES
CRISTAUX POLYATOMIQUES DE
DIOXYDE DE CARBONE

VI.1 INTRODUCTION

Des clichés de diffraction d'électrons par des cristaux moléculaires de dioxyde de carbone produits par un F.M.S. ont été obtenus récemment [46] avec un appareillage moins élaboré que celui que nous présentons . Nous avons repris ces expériences en augmentant considérablement le domaine de diffraction jusqu'à $s = 40 \text{ \AA}^{-1}$. Ceci exigeait d'une part l'utilisation d'un secteur tournant et de différentes longueurs de chambre de diffraction et d'autre part une diminution importante de la diffusion parasite . [67] .

Ces améliorations ont permis une mise en évidence originale concernant la diffraction aux grands angles par des cristaux composés de molécules polyatomiques dont l'interprétation a été suggérée par l'auteur même des précédentes expériences .

Le couplage entre les vibrations inter et intramoléculaires est très faible , la molécule CO_2 vibre dans le cristal pratiquement comme si elle était libre .

Par contre l'étude de la structure des cristaux polyatomiques de CO_2 par une méthode analogue à celle exposée pour les microcristaux monoatomiques d'Argon n'est pas possible .

En effet les cristaux de CO_2 qu'on a mis en évidence dans le F.M.S. sont toujours beaucoup plus gros que ceux d'Argon ; de ce fait le nombre de distances interatomiques est beaucoup plus grand . D'autre part la symétrie étant moins élevée le nombre n_d de distances différentes est plus grand ; ainsi lorsque $N^* = 8$, ce qui correspond à la taille des cristaux de CO_2 quand $p_0 \approx 5$ bars , $n_d = 4578$, alors qu'il serait 214 pour l'Argon . Il s'ensuit que les distances sont très voisines dans la distribution radiale ; par suite les paramètres qu'on est obligé de fixer interagissent trop pour permettre le lissage par une courbe théorique .

On présentera donc seulement quelques commentaires sur la diffraction cristalline , puis on s'intéressera, aux grands angles, à la diffraction moléculaire que l'on lissera par une courbe théorique .

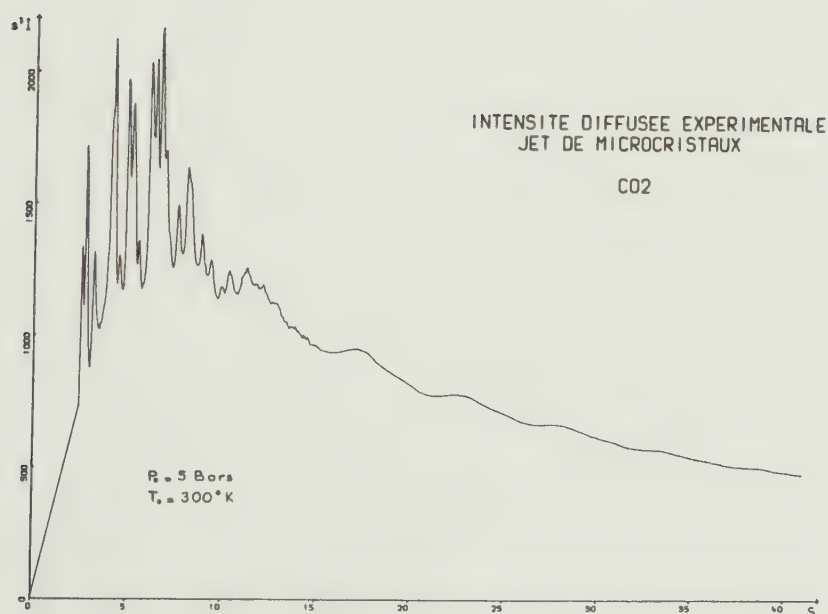
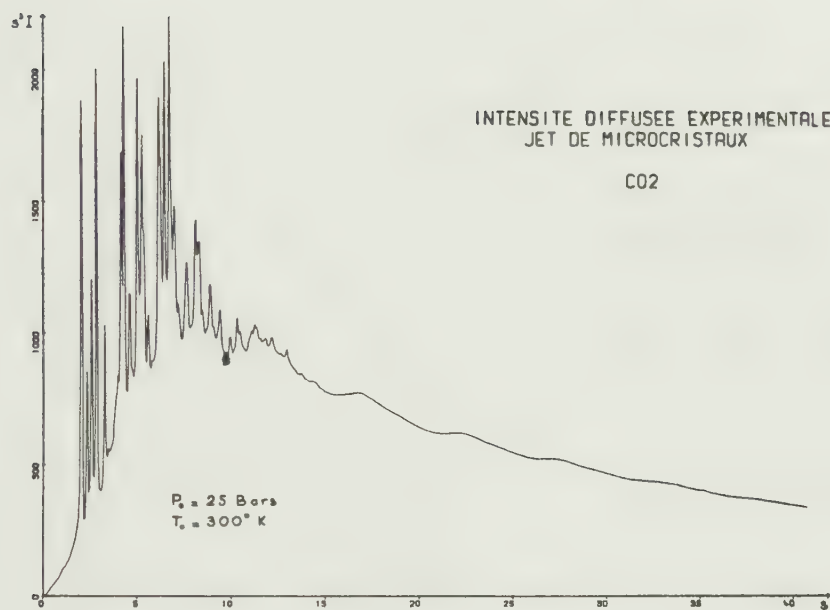
VI.2 COURBES D'INTENSITE EXPERIMENTALE [68]

Les courbes d'intensité totale $s^3 I_T$ diffusée sur une grand domaine angulaire par des cristaux de dioxyde de carbone sont présentées à la page suivante .

Elles correspondent à une même température de buse 300° K et à un même diamètre de buse $0,4 \text{ mm}$, mais à diverses pressions d'entrée du gaz . On distingue deux parties nettement différentes .

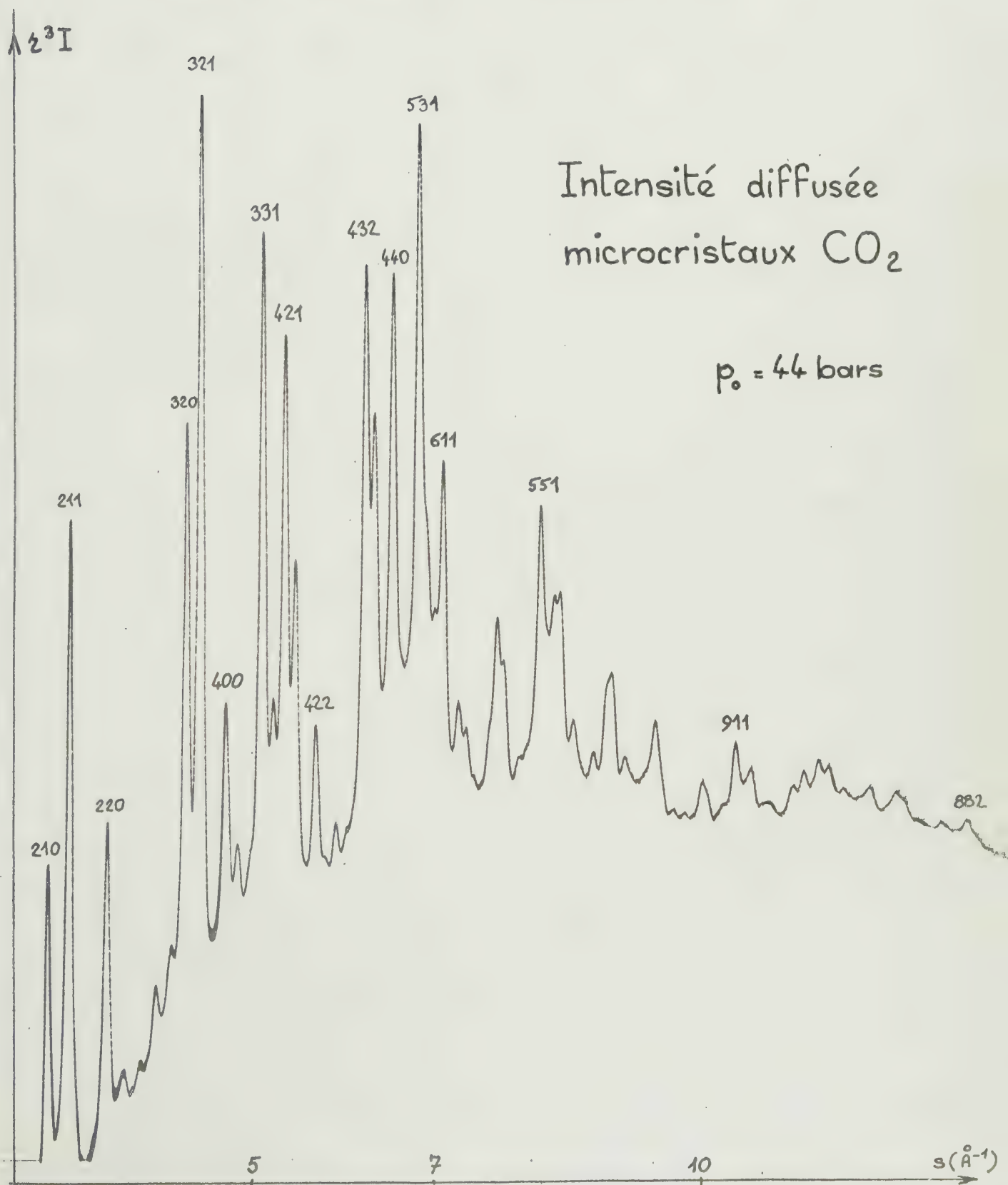
Aux petites valeurs de s , jusqu'à $s \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$, apparaissent les traits caractéristiques de la diffraction cristalline , comme dans les diagrammes de poudre Debye-Scherrer .

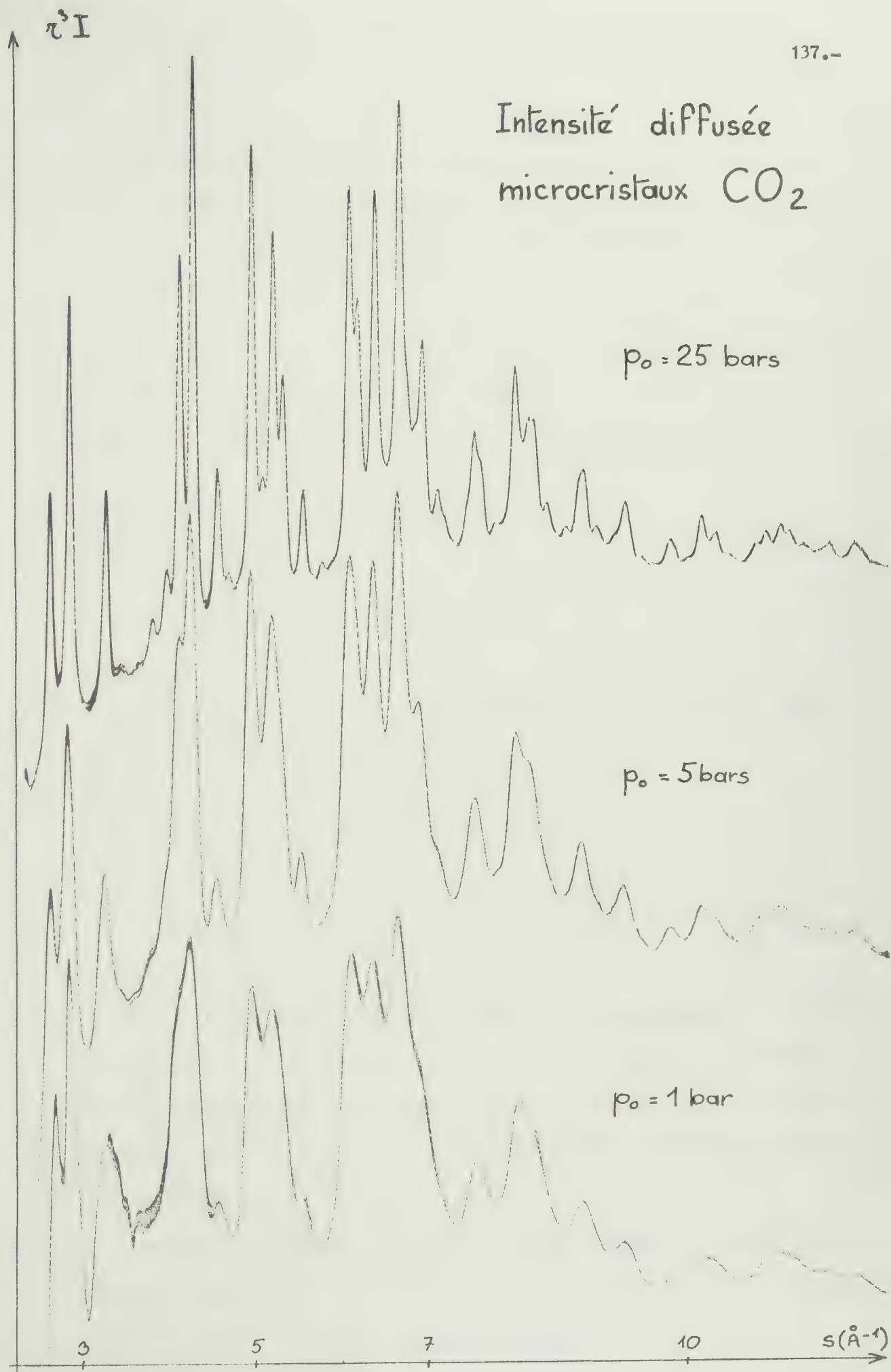
Aux grandes valeurs de s , par contre , on voit des oscillations telles qu'il en apparaît lors de la diffraction par un gaz .



A. Diffraction cristalline

La diffraction d'électrons permet d'obtenir des réflexions cristallines pour de grandes valeurs de s comme le montre le diagramme ci-dessous .





La résolution progressive des pics de diffraction sur les microdensitogrammes présentés aux pages précédentes, montre l'augmentation de la taille des cristaux avec la pression d'entrée p_0 , alors que la température T_0 de la buse reste la même.

Un calcul de la taille a été effectué à partir de la formule $\mathcal{E} = \frac{L \lambda}{B}$, où L est la longueur de chambre et B la largeur des anneaux de diffraction, corrigée de l'élargissement dû au diamètre du faisceau d'électrons.

p_0 en bar	1	5	25
$\mathcal{E}$ en Å	60	130	>1500

Le calcul de la maille "a" des cristaux, par la formule de Bragg, indique une légère augmentation de a avec la pression p_0 .

p_0 en bar	5	25	44
a en Å	5,588(3)	5,590(1)	5,595 (1)

Dans le tableau ci-dessus les chiffres entre parenthèses, représentent la dispersion entre les valeurs de "a" calculées à partir des différentes réflexions cristallines. L'ensemble des valeurs peut être affecté d'un décalage global de 10^{-3} en valeur relative, dû aux erreurs systématiques d'étalonnage (p. 102)

La température des cristaux a été calculée à partir de l'expression empirique $a = 5,54 + 4,68 \cdot 10^{-6} T^2$ [62]. Cette température, de l'ordre de 1030 K, varie de moins de 5° K entre les différents cas.

B) Diffraction moléculaire

Il est très difficile , dans l'état actuel des connaissances sur les F.M.S. condensés , d'affirmer de façon indiscutable qu'il n'existe pas du tout de molécules libres dans le F.M.S. de CO_2 à forte pression d'entrée , en plus des cristaux donc la présence est indéniable .

Nous ferons cependant l'hypothèse que s'il en existe , ce n'est qu'en très faible proportion , pour différentes raisons d'ordre expérimental concernant le fonctionnement du F.M.S. dont nous disposons . Cette hypothèse s'appuie sur différentes mesures de densité sur des F.M.S. à forte pression d'entrée (plusieurs bars) d'azote , d'oxygène et de dioxyde de carbone , dans lesquels on fait apparaître ou disparaître la condensation en faisant varier la température de la buse .

a) Courbe d'intensité diffusée théorique

Par contre , nous considérons la diffraction moléculaire aux grandes valeurs de s que nous avons observée , comme étant due essentiellement au fait que les cristaux moléculaires de dioxyde de carbone sont polyatomiques et que la différence d'ordre de grandeur entre les vibrations inter et intramoléculaires permet que subsiste un phénomène d'interférence aux grands angles , alors que les réflexions cristallines sont complètement amorties .

En effet , on sait par la spectroscopie que les fréquences des vibrations intermoléculaires dans le cristal de dioxyde de carbone sont environ 10 fois plus grandes que celles des vibrations intramoléculaires [86] . On sait d'autre part que les fréquences de vibrations sont très peu différentes lorsque la molécule est libre ou lorsqu'elle est dans le cristal [87] .

Dans le cristal , le couplage entre les deux types de vibration doit



donc être extrêmement faible , la molécule vibre pratiquement comme si elle était libre .

Nous avons donc calculé à l'aide de l'expression (37) vue précédemment l'intensité théorique diffusée par des microcristaux de dioxyde de carbone .

Nous avons choisi $0,20 \text{ \AA}$ pour les amplitudes de vibrations intermoléculaires et $0,035 \text{ \AA}$ pour les amplitudes de vibrations intramoléculaires , ce qui est de leur ordre de grandeur lorsque la molécule est libre .

La courbe d'intensité théorique ainsi calculée est présentée à la page 140 . Elle montre aux grands s , où les réflexions cristallines ont disparu , la contribution des distances intramoléculaires . On la comparera aux courbes expérimentales présentées page 135 , pour constater que la courbe théorique aux grands angles rend bien compte de la diffraction moléculaire observée sur les courbes expérimentales .

Ceci suggère la possibilité d'étudier la molécule CO_2 dans le cristal , indépendamment des réflexions cristallines .

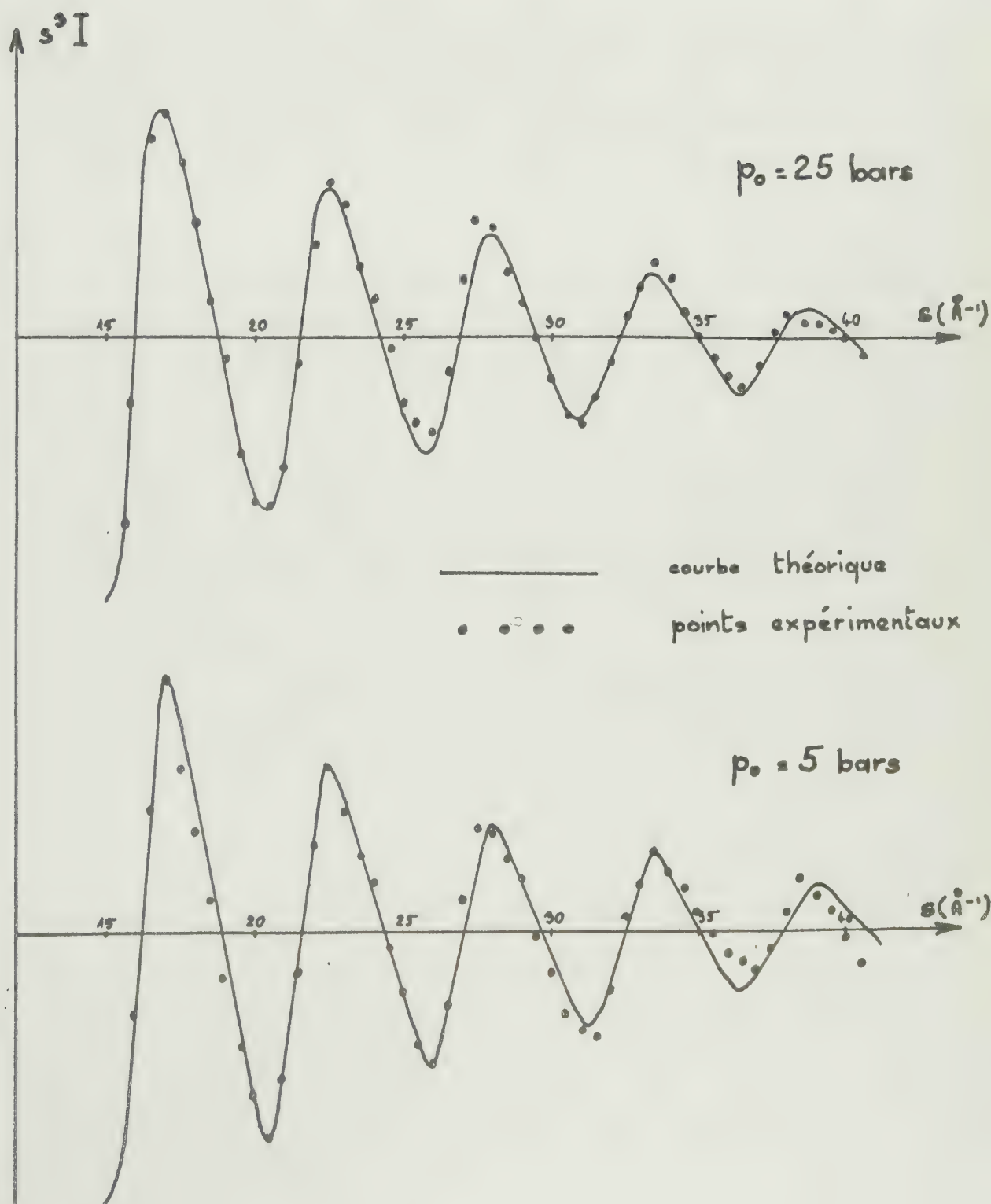
b) Analyse de la courbe d'intensité expérimentale aux grands angles

Une courbe théorique a été ajustée sur la courbe expérimentale dans le domaine $15 \leq s \leq 40 \text{ \AA}^{-1}$ (37) , en utilisant la méthode des moindres carrés (65 , 66) . Dans ce domaine le calcul montre que les contributions des interférences intermoléculaires sont tout à fait négligeables .

Les résultats du lissage sont présentés à la page suivante .

Lissage de l'intensité moléculaire

Microcristaux CO_2



La convergence est rapide et fournit les résultats suivants : [69]

P_0 en bar	r_{C-O} Å	r_{O-O} Å	l_{C-O} Å	l_{O-O} Å
25	1,169 (3)	2,339 (4)	0,034 (3)	0,042 (5)
5	1,164 (3)	2,335 (4)	0,037 (3)	0,044 (5)

A la précision des résultats on ne met en évidence aucune différence par rapport à la molécule libre CO_2 , dont les paramètres mesurés également par diffraction d'électrons sont données ci-dessous .

	r_{C-O} Å	r_{O-O} Å	l_{C-O} Å	l_{O-O} Å
[88]	1,162 (10)	2,310 (20)	0,034 (3)	0,040 (7)
[89]	1,167 (6)	2,327 (12)	0,036 (3)	0,035 (4)

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail nous avons montré qu'il était possible , en faisant appel à la technique de diffraction des électrons rapides, d'apporter des informations précises sur la structure des microcristaux apparaissant dans les Faisceaux Moléculaires Supersoniques .

Nous avons dans ce but utilisé un F.M.S. d'Argon condensé , composé de microcristaux . Nous avons formé des microcristaux de différentes dimensions suivant les conditions de pression d'entrée du gaz . L'étude de leur structure a comporté une détermination systématique des treize premières distances interatomiques et de leur amplitude de vibration .

La structure des microcristaux d'Argon s'est révélée cubique face centrée à mieux que 5% près , sans qu'on détecte la présence de défauts , même pour les plus petits cristaux , de dimensions de l'ordre de $13 \text{ \AA}$ et contenant environ 90 atomes . Cette propriété paraît liée au mode particulier de formation des microcristaux sans l'aide de support matériel qui permet une étude en plein vol dans le F.M.S. . Nous avons montré que les cristaux étaient très éloignés les uns des autres dans le F.M.S. , d'une distance de l'ordre de 5μ .

D'autre part aucune variation du paramètre de maille , que l'on obtient avec une précision relative de 10^{-3} , n'a été décelée entre les différents cristaux formés , dont le nombre d'atomes, que l'on calcule, passe de 90 à 250 . Or comme l'on sait que le paramètre de maille dépend de la température des cristaux , c'est que cette dernière estimée de l'ordre de 20° K , est la même dans les différents cas , qui correspondent à des pressions d'entrée du gaz

variant de 3 à 10 bars et des températures de buse de l'ordre de 200° K . On a d'ailleurs trouvé que les valeurs des amplitudes de vibrations ne variaient pas dans les différents cas , sauf pour celles qui correspondent aux plus grandes distances interatomiques , et qui augmentent quand les dimensions des cristaux diminuent . Ce dernier phénomène , qui pourrait être dû à des effets de surface , a été en fait interprété comme la conséquence d'une contribution parasite à la courbe d'intensité , attribuée à la présence de gouttelettes liquides dans le F.M.S. en plus des cristaux .

Il serait donc intéressant de rechercher des conditions de formation de F.M.S. qui fournissent uniquement des cristaux pour éclaircir ce point .

La régulation de température qui vient d'être installée récemment sur la buse devrait faciliter cette recherche en fournissant un paramètre supplémentaire en plus de la pression d'entrée du gaz .

La formation d'agrégats de plus en plus petits en utilisant à la fois pression d'entrée du gaz et température de buse , et l'étude de ces agrégats paraissent être une direction de recherche prometteuse , car on aboutit à l'étude structurale des dimères et trimères qui est très importante du point de vue théorique pour la connaissance de la nucléation dans les F.M.S. .

Mais il faudrait parvenir à augmenter la densité du F.M.S. , ce qui doit être possible en particulier en soignant l'état des lèvres du sélecteur qui doivent être très tranchantes . Faute de quoi les phénomènes de diffusion parasite interdiraient toute étude de structure sérieuse par diffraction d'électrons sur les dimères et polymères de degré peu élevé , sauf dans des cas très particuliers où le corps a un très fort pouvoir de diffusion , comme le Xénon par exemple .

Il faut noter la place très importante accordée dans ce travail à l'utilisation de modèles pour l'étude des structures , à l'aide d'une méthode analytique (description systématique des distances et amplitudes de vibration) qui eut été inconcevable sans l'utilisation massive d'un ordinateur , sur lequel nous avons mis au point un ensemble de programmes complètement automatique .

Dans une dernière partie nous avons proposé l'interprétation d'un phénomène de diffraction aux grands angles par un F.M.S. de cristaux de dioxyde de carbone comme étant caractéristique du comportement de la molécule dans le cristal moléculaire . Nous avons comparé les distances interatomiques et les amplitudes de vibrations à celles d'une molécule libre de dioxyde de carbone ; on ne met en évidence aucune différence avec la molécule dans le cristal .

L'ensemble de ces études a nécessité la mise au point d'un diffractographe d'électrons dont les performances dépassent celles des diffractographes à gaz classiques étant donné la faiblesse du signal à enregistrer . Un tel appareillage devrait permettre des études structurales sur des corps plus complexes formés dans un faisceau moléculaire supersonique et se présentant sous forme gazeuse , cristalline ou liquide .

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - N.F. MOTT , Proc. Camb. Soc. , 25 , 304 , (1929).
- 2 - N.F. MOTT , Proc. Roy. Soc. (London) A.127 , 658 , (1930) .
- 3 - L.O. BROCKWAY , Rev. Mod. Phys. , 8 , 231 , (1936) .
- 4 - N.F. MOTT and H.S.W. MASSEY , Theory of Atomic Collisions (Oxford Press , 1933) , cf. Chap. VI .
- 5 - J. MACDOUGALL , Proc. Roy. Soc. (London) , A.136 , 549 , (1932) .
- 6 - H. BETHE , Ann. d. Physik 5 , 325 , (1930) .
- 7 - R.W. JAMES , The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays (G. Belle and Sons Ltd , 1958) .
- 8 - A. GUINIER , Théorie et technique de la Radiocristallographie (Dunod 1964)
- 9 - P.P. EWALD , Physikal Zeit. 14 , 465 , 1038 (1913) .
- 10 - M.V. LAUE , Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik II , 308 , (1917) .
- 11 - P. DEBYE , Verh. d. Deutsch . Phys. Ges. 15 , 678 , 738 , 857 (1913) .
- 12 - P. DEBYE , Ann. d. Physik. 43 , 49 , (1914) .
- 13 - I. WALLER , Zeit. f. Physik , 17 , 398 , (1923) .
- 14 - I. WALLER " Theoretische Studien zur Interferenz u. Dispersions Theorie der Röntgenstrahlen " Upsala Dissertation , 1925 .
- 15 - M. BORN and J. KARMAN , Physikal Zeit. 13 , 297 (1912) ; 14 , 15 (1913).
- 16 - I. WALLER , Zeit. f. Physik , 51 , 213 (1928) .
- 17 - H. OTT , Ann. d. Physik , 23 , 169 (1935)
- 18 - M. BORN , Proc. Roy. Soc. , A.180 , 397 , (1942) .
- 19 - M. BORN , Proc. Phys. Soc. , 54 , 362 , (1942) .
- 20 - M. BORN , Rep. Prog. Phys. (Physical Society) 9 , 294 , (1942) .
- 21 - M. BORN and K. SARGINSON , Proc. Roy. Soc. A.179 , 69 , (1941) .

- 22 - K. SARGINSON , Proc. Roy. Soc. , A.180 , 305 , (1942) .
- 23 - R.W. JAMES , Physik Zeits , 33 , 737 , (1932) .
- 24 - H. KARLE and I.L. KARLE , J. Chem. Phys. 18 , 957 , (1950).
- 25 - J. KARLE and I.L. KARLE , J. Chem. Phys. 17 , 1052 , (1949) .
- 26 - Y. MORINO and E. HIROTA , J. Chem. Phys. , 23 , 737 , (1955) .
- 27 - L.S. BARTELL , J. Chem. Phys. 23 , 1219 , (1955) .
- 28 - F. BLOCH , Zeits.f. Physik , 74 , 295 , (1932) .
- 29 - P.M. MORSE , Physik Zeits , 33 , 443 , (1932) .
- 30 - W. HEISENBERG , Physik Zeits , 32 , 737 , (1931) .
- 31 - FERT et SELME , Bull. Microscopie Appl. 5 , 157 , (1956) .
- 32 - F. TRENDLENBURG , Wiss. Veröffentl.Siemens-Konzern , 13 , 48 , (1933) .
- 33 - Ch. FINBAK , Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. Oslo I. Mat. Naturv.Kl. 13,(1937).
- 34 - P. DEBYE , Physik Z. 40 , 404 , (1939) .
- 35 - L.O. BROCKWAY and L.S. BARTELL , Rev. Scient. Inst. , 25 , 569 , (1954) .
- 36 - A. KANTROWITZ et J. GREY , Rev. Scient. Inst. 22 , 328 , (1951) .
- 37 - K. MEYERHOFF , Acta Cryst. 12 , 330 , (1959) .
- 38 - P.L. OWEN and C.K. THORNHILL , ARCR and M 2616 (1948).
- 39 - M.F. DE FERAUDY , Thèse de 3e cycle,Orsay , Mai 1970 .
- 40 - R. CAMPARGUE , Communication au 2ème Symposium Int. sur les Jets Moléculaires
de Haute et Moyenne Energie - Cannes (France) Juil. 1969 .
- 41 - U. BOSSEL , Thèse , University of California , Berkeley , Report n° AS.86.6
- 42 - H.M. PARKER , A.R. KÜHLTHAU , R. ZAPATA and J.E. SCOTT , Rarefied Gas Dynamics,
Pergamon Press , 2 , 69 (1960) .
- 43 - E.W. BECKER , K. BIER and W. HENKES , Z. Phys. , 146 , 333 , (1956) .
- 44 - O. HAGENA , Rarefied Gas Dynamics , IV Symposium Academic Press II , 1465 (1969).
- 45 - E.L. KNUTH , Appl. Mech. Rev. , 17 , 751 , (1964) .
- 46 - P. AUDIT , J. de Phys. , 30 , 192 , (1969) .

- 47 - J.M. HASTINGS and S.H. BAUER , J. Chem. Phys. 18 , 13 , (1950) .
- 48 - O. BASTIANSEN , O. HASSEL and E. RISBERG , Acta. Chem. Scand., 9 , 232 , (1955) .
- 49 - International Tables of Crystallography .
- 50 - J. WASER , Rev. Mod. Phys. , 25 , 671, (1953) .
- 51 - B.K. VAINSHTEIN , Structure Analysis by Electron Diffraction Pergamon Press (1964)
- 52 - D.E. STOGRYN and J.O. HIRSCHFELDER , J. Chem. Phys. , 31 , 1531 , (1959) .
- 53 - O. HAGENA , W. OBERT , H.V. WEDEL , Euromech 13 meeting on A.R.G.F. Teddington ,
July 1969 .
- 54 - H. ASHKENAS and F.S. SHERMAN , Rarefied Gas Dynamics IV Symposium Academic Press
II , 84 , (1966) .
- 55 - P. AUDIT et M. ROUAULT , Entropie , 18 , 22 , (1967) .
- 56 - B.L. SMITH , Contemp. Phys. , 11 , 125 , (1970) .
- 57 - C.S. BARRETT and L. MEYER , J. Chem. Phys. , 42 , 107 , (1965) .
- 58 - C.S. BARRETT, L. MEYER and J. WASSERMAN , J. Chem. Phys. 44 , 998 , (1966) .
- 59 - O.G. PETERSON , D.N. BATCHELDER and R.O. SIMMONS , Phys. Rev. 150 , 703 , (1966).
- 60 - J. DIXMIER , Thèse Orsay (France) Avril 1969 .
- 61 - P.G. MIKOLAJ and C. PINGS , J. Chem. Phys. 46 , 1401 , (1967) .
- 62 - W.H. KEESOM and J.W.L. KOHLER , Physica , 1 , 655 , (1934) .
- 63 - R.E. ALLEN and F.W. DE WETTE , Phys. Rev. , 179 , 873 , (1969) .
- 64 - R.E. ALLEN and F.W. DE WETTE and A. RAHMAN , Phys. Rev. , 179 , 887 , (1969).
- 65 - K. HEDBERG and M. IWASAKI , Acta Cryst. , 17 , 529 , (1964).
- 66 - M. IWASAKI F.N. FRITSCH and K. HEDBERG , 17 , 533 , (1964) .
- 67 - B. RAOULT and J. FARGES , Acta Cryst. Sup. A.25 , 70 , (1969) .
- 68 - P. AUDIT , B. RAOULT and J. FARGES , Acta Cryst. Sup. A.25 , 30 , (1969) .
- 69 - B. RAOULT and J. FARGES , Communication Third Austin Symposium on gas Phase
Molecular Structure, Austin , (Texas) , Février 1970 .
- 70 - H.M. SEIP , T.G. STRAND and R. STOLEVIK , Chem. Phys. Let. , 3 , 617 , (1969) .
- 71 - M. ROUAULT , thèse Paris (1939)
- 72 - A. JAEGLER , thèse Orsay (1970)

- 73 - G. TORCHET , thèse de 3ème cycle , Orsay (1968)
- 74 - C. TAVARD , thèse Orsay (1967)
- 75 - P. AUDIT , Thèse Orsay (1968)
- 76 - P. LARROQUE , C.R. Acad. Sc. 251 , 1992 (1960) .
- 77 - R. CAMPARGUE , Rarefied Gaz Dynamics , IV Symposium Academic Press N.Y.
2 , 279 , (1966)
- 78 - F.T. GREENE and T.A. MILNE , J. Chem. Phys. 39 , 3150 (1963) ; 47 , 4095 (1967)
- 79 - P.G. BENTLEY , Nature 190 , 432 , (1961)
- 80 - W. HENKES , Z. Für Naturforschung , 16a , 842 , (1961) .
- 81 - R. CAMPARGUE , Rev. Sci. Inst. , 35 , 111 , (1964) .
- 82 - K.F. HERZFELD and T.A. LITOVITZ , Adsorption and Dispersion of Ultrasonic
Waves - Academic Press N.Y. (1959) .
- 83 - R. PHINNEY , AIAA Journal 2 , 240 , (1964)
- 84 - R. CAMPARGUE , Chem. Soc. (London) Spec. Publ. , 20 , 287 , (1966) Academic
Press .
- 85 -a) Rarefied Gas Dynamics , IV Symposium - Academic Press N.Y. , Vol I (1966)
b) Rarefied Gas Dynamics , IV Symposium - Academic Press N.Y. , Vol II (1966)
- 86 - A.ROM and O. SCHNEPP , J. Chem. Phys. , 46 , 3991 (1967) .
- 87 - G. HERZBERG , Infrared and Raman Spectra , p. 535 , Van Nostrand N.Y. (1960)
- 88 - P.L. KARLE and J. KARLE , J. Chem. Phys. , 18 , 957 , (1950)
- 89 - A. JAEGLE , A. DUGUET et M. ROUAULT , J. Chim. Phys. , 67 , 687 , (1970)
- 90 - P. LARROQUE , C.R. Acad. Sc. , 251 , 2909 , (1960)

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur ROUAULT qui m'a permis de réaliser ce travail en m'accueillant dans son laboratoire et m'a apporté sans relâche ses conseils et sa longue expérience de la diffraction d'électrons .

Je remercie chaleureusement G. TORCHET et J. FARGES qui ont participé à l'obtention et à l'interprétation des résultats dans le cadre d'une étroite collaboration d'équipe .

Je remercie M.F. de FERAUDY et P. AUDIT de leur collaboration au chapitre VI .

Je remercie également D. GEOFFROY et A. LE MOULLEC pour leur participation technique , et Mme COSTANZO qui a réalisé ce texte .

Enfin comment exprimer ma reconnaissance à ma mère et à ma femme pour leurs encouragements et leur patience , sinon en leur dédiant ce travail qui était un peu devenu le leur .

